

AEROSOLIMASSASPEKTROMETRIN KÄYTTÖ PALAMISAEROSOLIEN ANALYSOINNISSA

Tommi Gröndahl
Aerosolimassaspektrometrin käyttö palamisaerosolien analysoinnissa
Pro Gradu -tutkielma
Ympäristötiede
Itä-Suomen yliopiston ympäristötieteen laitos
Syyskuu 2012

ITÄ-SUOMEN YLIOPISTO, Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta

Ympäristötieteen pääaine

Tommi Gröndahl: Aerosolimassaspektrometrin käyttö palamisaerosolien analysoinnissa

Pro Gradu -tutkielma 57 sivua, 3 liitettä (3 sivua)

Tutkielman ohjaajat: Jarkko Tissari, Aki-Matti Kortelainen

syyskuu 2012

avainsanat: (aerosolimassaspektrometri, palamisaerosoli, päästöt, palaminen)

TIIVISTELMÄ

Tässä Pro gradu -tutkielmassa on selvitetty korkearesoluutioisen lentoaika-aerosolimassaspektrometrin soveltuvuutta palamisaerosolien analysointiin. Vastaavia suoraan päästölähteestä tehtyjä tutkimuksia on tehty maailmanlaajuisesti melko vähän. Suurin osa aerosolimassaspektrometrimittauksista on tehty ilmakehästä. Tutkimukseen sisältyneestä kirjallisuuskatsauksesta saatujen tietojen pohjalta tehtiin käytännön mittauksia Itä-Suomen yliopiston pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratoriossa. Mittauksissa päästölähteenä oli jatkuvatoiminen hakereaktori, jonka muodostama palamisaerosoli johdettiin mittalaitteille. Mittalaitteille johdettu palamisaerosoli laimennettiin ennen mittausta, koska muuten pitoisuudet olisivat olleet liian korkeita aerosolimassaspektrometrille. Mittauksia suoritettiin kolmenlaisissa palamisolosuhteissa: hyvissä, keskinkertaisissa ja huonoissa palamisolosuhteissa. Hyvä polttotilanne kuvasi mittauksissa esimerkiksi pellettipolttoa, keskinkertainen esimerkiksi osatehosta johtuvaa osittaista epätäydellistä palamista ja huono poltto tyypillistä panospolttoa esimerkiksi tulisijassa. Tutkimuksessa havaittiin, että aerosolimassaspektrometri ei kyennyt havaitsemaan kaikkein pienimpiä hiukkasia, joita muodostui erityisesti hyvän polttotavan yhteydessä. Työssä keskityttiinkin käsittelemään keskinkertaisen ja huonon polton testejä. Keskinkertaisen polton ja huonon polton muodostamissa palamisaerosoleissa oli selkeä ero. Huonon polton tapauksessa päästömäärät olivat huomattavasti korkeampia kuin keskinkertaisella polttotavalla. Vertailtaessa aerosolimassaspektrometriltä saatuja tuloksia suodatinnäytteistä saatuihin tuloksiin, havaittiin että aerosolimassaspektrometri havaitsi vain osan muodostuneista päästöistä. Tähän vaikutti osaltaan aerosolimassaspektrometrin vajavainen kyky havaita elementaarista hiiltä, lisäksi muodostuneiden hiukkasten suhteellisen pienen kokoluokan takia aerosolimassaspektrometri ei kyennyt havaitsemaan kaikkia muodostuneita päästöjä. Aerosolimassaspektrometrin parametreja optimoitiin mittausten kuluessa. Mittalaitteen aikaresoluutiota vaihdettiin mittausten aikana tiheämmäksi, jolloin datan määrän lisääntyessä saatiin tarkempia tuloksia. Aerosolimassaspektrometrin uunin lämpötilaa nostettiin koemielessä yhtenä mittauspäivänä ja tällöin havaittiin myös sellaisia yhdisteitä joita alemmalla lämpötilalla ei kyetty havaitsemaan. Aerosolimassaspektrometrin avulla kyettiin saamaan huomattavasti tarkempaa dataa kuin perinteisillä mittalaitteilla Aerosolimassaspektrometrin tuottaman datan käsittely on kuitenkin aikaa vievää, sillä datan analysointia on mahdollista jatkaa hyvin pitkälle. Aerosolimassaspektrometri ei ainakaan tällä hetkellä sovellu yksin korvaamaan muita mittalaitteita. Kehittämällä datan analysointia ja hakemalla mittalaitteeseen parhaat mahdolliset parametrit on aerosolimassaspektrometrillä saatavissa hyvää lisätietoa palamisaerosolien muodostumisesta ja ominaisuuksista.

ESIPUHE

Pro Gradu -työ on viimein valmis, tutkielman tekeminen on ollut haastavaa, mutta antoisaa. Tutkielmaa tehdessä haastavinta oli rajata aihe siten, että kaikki olennainen tieto tuli mukaan, sillä työssä käsitellyn mittalaitteen tuottaman datan analysointia olisi voinut jatkaa erittäin pitkään. Suuret kiitokset esitän työni ohjaajille Jarkko Tissarille ja Aki-Matti Kortelaiselle. Jarkolle suurkiitokset erinomaisesta ohjauksesta työn korjauksista, sekä tarkastuksesta. Lisäksi haluan kiittää Petri Tiittaa työn tarkastamisesta. Akiille kiitos erityisesti että hän jakoi asiantuntemuksensa datan käsittelyyn ja itse mittalaitteeseen liittyvissä kysymyksissä.

Haluan kiittää myös vanhempiani tuesta erityisesti opintojeni aikana, lisäksi kiitokset kaikille hyville ystäville, jotka tekevät arjesta, vähemmän arkista. Lopuksi haluan kiittää vaimoani. Tiike kiitos tuestasi!

Tommi Gröndahl

LYHENTEET JA MÄÄRITELMÄT

AB = Air Beam (Näytesuihku)

AMS = Aerosol Mass Spectrometer (Aerosolimassaspektrometri)

amu = Atomic mass unit (Atomimassayksikkö)

ARI = Aerodyne Research, Inc.

BFSP = Brute-Force Single Particle

CPC = Condensation Particle Counter (Kondensaatioydinlaskuri)

DMA = Differential Mobility Analyzer (Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto)

EC = Elemental Carbon (Alkuainehiili)

MCP = Multichannel Plate Detector

MS = Mass Spectrum (Massaspektri)

OOA = Oxygenated Organic Aerosol

PAH = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PM₁ = Halkaisijaltaan alle yhden mikrometrin (µm) hiukkaset

PM_{2,5} = Halkaisijaltaan alle 2,5 mikrometrin (µm) hiukkaset

PM₁₀ = Halkaisijaltaan alle kymmenen mikrometrin (µm) hiukkaset

PSL = Polystyrene Latex (Polystyreenilatesi)

PTOF = Particle Time-Of-Flight (Hiukkasen lentoaika)

SEM = Scanning Electron Microscopy

SMPS = Scanning Mobility Particle Sizer

SQUIRREL = SeQUential Igor data RetRiEvaL (Analyysiohjelmisto)

TDMA = Tandem Differential Mobility Analyzer

TEM = Transmission Electron Microscopy

TEOM = Tapered Element Oscillating Microbalance (Mittalaite massanmäärittämiseen)

TOF = Time-Of-Flight (Lentoaika)

TOFMS = Time-Of-Flight Mass Spectrometer (Lentoaikamassaspektrometri)

SISÄLLYSLUETTELO

ESIPUHE	3
LYHENTEET JA MÄÄRITELMÄT	4
SISÄLLYSLUETTELO	5
1 JOHDANTO.....	6
2 PIENPOLTTO PÄÄSTÖLÄHTEENÄ	8
2.1 PUUN PALAMINEN JA PÄÄSTÖJEN MUODOSTUMINEN	8
2.2 PIENPOLTON PÄÄSTÖJEN VAIKUTUKSET TERVEYTEEN	10
3 AEROSOLIEN MITTAAMINEN.....	12
3.1 AEROSOLIN MÄÄRITELMÄ	13
3.2 AEROSOLIEN MITTAAMINEN.....	13
3.3 AEROSOLISTA MITATTAVIA PARAMETREJA.....	14
3.4 NÄYTTEENOTTO	16
3.5 LAIMENNUS JA HÄVIÖT NÄYTTEENOTOSSA	18
3.6 PALAMISAEROSOLI.....	19
4 KORKEARESOLUUTIOINEN LENTOAIKA-AEROSOLIMASSASPEKTROMETRI ..	21
4.1 MITTALAITTEEN RAKENNE JA TOIMINTAPERIAATE.....	21
4.2 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET	26
5. MITTAUKSET JA MENELMÄT	27
5.1 AEROSOLIMASSASPEKTROMETRIN KÄYTTÖ MITTAUKSISSA	29
5.2 DATAN KÄSITTELY	32
6. TULOKSET	34
6.1 MASSASPEKTRIT	37
6.2 MASSAPIIKKIEN VERTAILU ERI POLTTOTAPOJEN VÄLILLÄ.....	37
6.3 HAPETTUNEISUUDEN ARVIOINTI.....	41
6.4 PAH-YHDISTEIDEN PITOISUUDET	42
6.5 MASSAKOKOJAKAUMAT	43
6.6 TULOSTEN TARKASTELU	45
6.7 SUODATINNÄYTTEIDEN VERTAILU AEROSOLIMASSASPEKTROMET-RILTÄ SAATUIHIN TULOSSIIN	47
7 JOHTOPÄÄTÖKSET	49
LÄHDELUETTELO	51
LIITTEET.....	57
LIITE 1	58
LIITE 2.....	59
LIITE 3.....	60

1 JOHDANTO

Uusiutuvan energian ja erityisesti puupolttoaineiden käyttö energianlähteenä on kasvattanut suosiotaan viime vuosina (SVT 2011). Suomessa vuonna 2008 uusiutuvan energian primäärikäytöstä (106 TWh) 78 % oli tuotettu puuperäisillä polttoaineilla (SVT 2009). Puupohjaisten polttoaineiden käytön lisääntymiseen globaalisti on vaikuttanut voimakkaasti yleinen energian hinnan nousu. Suomessa kiinnostusta puupolttoaineiden käyttöön energian tuotannossa ovat vauhdittaneet valtioneuvoston tekemät linjaukset uusiutuvan energian käytön lisäämisestä (Sevola Y. ym. 2003). Suomessa biomassaa käytetään sekä keskitetyssä energian tuotannossa, että kotitalouksissa. Pienpoltto on kotitalouksissa yleinen toissijainen lämmitysmuoto, sillä pääsääntöisesti lähes kaikkiin uusiin pientaloihin rakennetaan jonkinlainen tulisija toissijaiseksi lämmitysmuodoksi (Makkonen J. ym. 2009). Puupohjaisten polttoaineiden käyttöä lisälämmönlähteenä perustellaan yleisesti hinnan, saatavuuden ja puun alhaisen hiilidioksiditaseen vuoksia. Puun polttamisen yhteydessä muodostuva kasvihuonekaasupäästö on likimain samaa luokkaa kuin, mitä puun luonnollisesta lahoamisesta muodostuu (European Commission 2004). Vaikka puun polton hiilidioksiditase on melko alhainen, aiheuttaa puun polttaminen kuitenkin huomattavia määriä muita haitallisia päästöjä (Tissari J. 2008). Puun poltossa muodostuu muun muassa pienhiukkasia, häkää, palamattomia hiilivetyjä sekä polysyklisiä hiiliyhdisteitä. Polttotapahtuman olosuhteet, polttoaineen ominaisuudet sekä polttolaite vaikuttavat palamisen laatuun merkittävästi ja tätä kautta polton yhteydessä syntyvien yhdisteiden määriin ja laatuun (Tissari J. ym. 2005). Lisäksi puun pienpolton yhteydessä matala päästökorkeus lisää altistumista eritoten esikaupunkialueilla, jos tilannetta verrataan voimalaitoksiin (Karvosenoja ym. 2006). Siten puunpoltosta aiheutuvien päästöjen entistä tarkempi tutkiminen on tärkeää

Aerosolien mittaustekniikka on kehittynyt viime vuosikymmenien aikana merkittävästi. Mittaustekniikan kehitystä on edistänyt erityisesti kiinnostus ilman epäpuhtauksien ja terveysvaikutusten sekä teollisuuspäästöjen aiheuttamista muutoksista ympäristöön (Kulkarni P. ym. 2011). Aerosolien mittaamiseen paras mahdollinen laite on sellainen, joka kykenee laskemaan jokaisen hiukkasen ja analysoimaan nopeasti niiden koon ja kemiallisen koostumuksen sekä morfologian (Rogak S. N. ym. 1993). Lähimpänä tällaista laitetta on tällä hetkellä aerosolimassaspektrometri (AMS). Laitteella on hyvä mittaussvaste ja aerosolimassaspektrometrin on todettu soveltuvan hyvin palamisesta peräisin olevien yhdisteiden

analysointiin. Laiteella on tehty useita mittauksia, joissa on tutkittu palamisen aiheuttamia muutoksia ulkoilmassa, mutta päästölähteestä tehtyjä mittauksia on melko vähän. Aerosolimassaspektrometrillä kyetään parhaimmillaan saamaan lähes reaaliaikaista tietoa, siitä mitä yhdisteitä palamisen yhteydessä muodostuu ja kuinka paljon (DeCarlo ym. 2006). Tässä Pro Gradu-työssä pyrittiin arvioimaan AMS:n soveltuvuutta palamisaerosolien analysointiin suoraan päästölähteestä, lisäksi pyrittiin saatujen tuloksien pohjalta tutkimaan minkälaisen lisäarvon aerosolimassaspektrometri tuo päästömittauksiin

Kirjallisuudesta saatavilla olevan tiedon perusteella ja aiempien kokemusten perusteella suoritettiin Pro Gradu -työhön liittyvät mittaukset Itä-Suomen yliopiston pienhiukkas- ja aerosoliteknikan laboratorion tiloissa Kuopiossa. Työssä pääpaino oli saatujen tulosten analysoinnissa. Työn yhteydessä suoritettut mittaukset liittyivät suurempaan samaan aikaan käynnissä olleeseen BioHealth-hankkeeseen.

2 PIENPOLTTO PÄÄSTÖLÄHTENÄ

Syntyvien päästöjen määrä sekä koostumus ovat voimakkaasti riippuvaisia polttoaineen ominaisuuksista, polttolaitteesta ja -tekniikasta (Tissari J. ym., 2005). Mikäli palaminen on täydellistä puunpolttoaineen hiili, vety ja happi muuttuvat hiilidioksidiksi ja vedeksi. Muut puun sisältämät ainesosat kuten typpi, rikki ja mineraalit käyttäytyvät siten, että mineraalit sitoutuvat joko pohja- tai lentotuhkaan ja typpi ja rikki muodostavat hapen kanssa reagoidessaan oksideja (Raiko ym. 2002). Palamisen ollessa epätäydellistä muodostuu edellä mainittujen komponenttien lisäksi huomattavia määriä pienhiukkas-, häkä-, hiilivety-, ja PAH-päästöjä (Tissari ym. 2005).

Haitallisten terveysvaikutusten kannalta tärkeänä komponenttina pidetään nimenomaan pienhiukkasia (Pope C. A. 3rd & Dockery D. W. 1995). Pienhiukkaspäästöjen määrästä on tehty Suomessa arviolaskelmia. Vuonna 2000 Suomessa arvioitiin pienhiukkasten ($PM_{2.5}$) kokonaispäästökseksi noin 30 Gg. Tuosta määrästä noin 25 %:n (7,5 Gg) arvioitiin olevan puun pienpoltosta aiheutuneita. (Karvosenoja ym. 2008) Pienhiukkaspäästön suuruus ei indikoi suoraan terveysvaikutusta, sillä hiukkasen terveysvaikutusta määrittää pitkälti hiukkasen toksisuus sekä altistuminen, eikä niinkään määrä. Toksisuuteen vaikuttavat voimakkaimmin hiukkasten koko ja kemiallinen koostumus (Schwartz J. ym. 1996, Lighty J. S. ym. 2000). Altistumiseen vaikuttavista tekijöistä yhtenä keskeisimpänä voidaan pienpolton tapauksessa pitää matalaa päästökorkeutta (Karvosenoja ym. 2006). Pienhiukkasten päästömääriä pienpoltossa on tutkittu jonkin verran ja on todettu, että syntyvän päästön määrään ja laatuun vaikuttavat voimakkaasti palamisolosuhteet (Tissari ym. 2007).

2.1 PUUN PALAMINEN JA PÄÄSTÖJEN MUODOSTUMINEN

Puuaines koostuu pääosin selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Näiden ainesosien määrät vaihtelevat eri puulajien mukaan. Männyssä, kuusessa ja koivussa selluloosapitoisuus on noin 40–45 % ja hemiselluloosapitoisuus vaihtelee 25–40 %:n välillä kuiva-ainespitoisuudesta. Ligniinipitoisuus on havupuissa (25–28 %) hieman matalampi kuin lehtipuissa (37–40 %). Ligniini pitää puun kuidut yhdessä ja antaa näin puulle sen lujuuden (van Loo S. & Koppejan J. 2008). Ligniini sisältää vetyä ja hiiltä, joten juuri ligniini tuottaa

palaessaan paljon lämpöä. (Kärkkäinen M. 1971). Haihtuvien aineiden osuus puussa on kohtuullisen suuri (80–90 %), suuri haihtuvien aineiden osuus vaikuttaa voimakkaasti esimerkiksi puun poltosta syntyviin hiukkaspäästöihin, sillä ne voivat edistää tuhkan muodostusta pyrolyysin aikana. (Jokiniemi J. ym. 2002) Hiukkasia muodostuu palamisen yhteydessä haihtuvista yhdisteistä kun palamisen yhteydessä on paikallisesti vähähappisia alueita. Puussa noin 99 %:n osuuden kuiva-ainesmassasta muodostaa hiili, typpi ja happi. Typpipitoisuus on kuitenkin melko alhainen sen jäädessä yleisimmillä puulajeilla alle 0,2 %. Rikkiä puu sisältää keskimäärin alle 0,05 % ja klooria alle 0,01 %. (Alakangas E. ym. 2000).

Puun ja muiden kiinteiden polttoaineiden, palaminen voidaan jakaa neljään eri vaiheeseen. Ensimmäisenä polttoaine lämpenee kuivumislämpötilaan ja kun riittävä lämpötila on saavutettu, tapahtuu syttyminen (Simoneit ym., 1999, van Loo S. & Koppejan J. 2008). Kuivumisen jälkeen lämmön seurauksena muodostuneet kaasut syttyvät. Tällöin puhutaan pyrolyysivaiheesta. Pyrolyysissä palokaasujen CO₂-pitoisuus on noussut 7-8 %. Tällöin palonopeus on suurimmillaan. Pyrolyysikin on kaksivaiheinen, sillä kun lämpötila nousee paikallisesti yli 100 °C:een pyrolyysi alkaa ja on tällöin endoterminen eli kuluttaa energiaa. Vasta kun lämpötila nousee yli 280 °C:een, pyrolyysi muuttuu eksotermiseksi, eli energiaa luovuttavaksi (Simoneit ym., 1999, van Loo S. & Koppejan J. 2008). Kolmas vaihe palamisessa on jäännöshiilen palaminen tai kaasutus, jota kutsutaan myös hiipumisvaiheeksi. Polttopuun kaltaiselle suhteellisen suurelle palavalle kiinteälle kappaleelle nämä edellä kuvatut vaiheet ovat yleensä päällekkäisiä. Eli polttopuun pinta voi jo palaa, kun samalla keskiosa saattaa olla vielä kostea. Kiinteän polttoaineen palaminen on riippuvainen palavan aineen fysikaalisista, kemiallisista ja rakenteellisista ominaisuuksista, joita ovat mm. lämmönjohtavuus, lämpöarvo ja tiheys. Itse palamisella on kolme edellytystä, joiden on oltava samanaikaisesti läsnä: polttoaine, riittävä happi ja lämpötila (Raiko R. ym. 2002, van Loo S. & Koppejan J. 2008).

Palamisen ollessa kiivaimmillaan lämpötila tulisijassa voi nousta jopa 1000 °C:seen. Kiinteiden aineiden palaminen vaatii yli 600 °C lämpötilan. Palamislämpötilan noustessa yli 850 °C, palaminen muuttuu huomattavasti puhtaammaksi, sillä näin korkeissa lämpötiloissa myös hiilimonoksidi palaa, joten palaminen vaatii tätäkin korkeampia lämpötiloja (Hyytiäinen H. 2000, van Loo S. & Koppejan J. 2008). Oikealla ilman annostelulla voidaan vaikuttaa merkittävästi puun poltossa syntyvien päästöjen määriin. Puuta poltettaessa teoreettisesti laskettuna optimaalinen ilmantarve olisi noin 3,7 m³ ilmaa puukiloa kohden, tosin

käytännössä ilman tarve on liki kaksinkertainen, mutta mitä lähempänä ilmamäärä on teoreettista arvoa, sitä kuumempiin palamisolosuhteisiin on mahdollisuus päästä (Hyytiäinen H. 2000). Mikäli palamistapahtuma olisi ideaalinen, palamistuotteina syntyisi vain vettä ja hiilidioksidia (Raiko R. ym., 2000). Palamistapahtuman epätäydellisestä luonteesta johtuen, puun palaessa muodostuu epäpuhtauksia. Esimerkiksi häkää muodostuu eniten sytytys- ja hiipumisvaiheessa, sekä silloin kun puuta lisätään palotilaan (van Loo S. & Koppejan J. 2008).

2.2 PIENPOLTON PÄÄSTÖJEN VAIKUTUKSET TERVEYTEEN

Pienhiukkaspäästöjen on arvioitu aiheuttavan Euroopassa vuosittain yli 300 000 ennen aikaista kuolemaa (Watkiss ym., 2005). Hiukkaspäästöjä muodostuu sekä primäärisesti palamisen yhteydessä, että sekundaarisesti ilmassa. Suomessa pienhiukkaspitoisuudet muodostuvat suurimmaksi osaksi kaukokulkeutuneista hiukkasista (Tainio 2009). Tosin primääriset pienhiukkaset, joita muodostuu puun pienpolton yhteydessä, saattavat olla huomattavasti haitallisimpia ihmisille, niiden matalan päästökorkeuden ja paikallisesti runsaan määrän takia (Karvosenoja ym., 2006). Huonossa poltossa PM_{10} -hiukkasten päästö saattaa olla jopa noin kuusinkertainen tavanomaiseen polttoon verrattuna. Toisaalta tavanomaisessa poltossa lukumääräpitoisuus on 2-3 kertaa huonoa polttoa suurempi, joten tavanomaisessa poltossa syntyvien hiukkasten koko on keskimäärin huomattavasti pienempi kuin huonossa poltossa syntyvien (Tissari ym., 2007).

Typen oksideista merkittävimpana terveyteen vaikuttava yhdisteenä voidaan pitää typpidioksidia, joka pääsee tunkeutumaan melko syvälle keuhkoihin (WHO 2003). Kulkeutuessaan keuhkoihin typpidioksidi saattaa aiheuttaa keuhkoputkien supistumista ja hengityselinoireiden lisääntymistä (WHO 2003). Hiilivetyjen aiheuttamat vaikutukset terveyteen ovat pääosin myös hengityselimiä ärsyttäviä. Lisäksi osa hiilivety-yhdisteistä on voimakkaasti syöpä-vaarallisia, joista merkittävimpana ryhmänä PAH-yhdisteet, joita voi esiintyä sekä hiukkasissa, että kaasussa (Lahden tutkimuslaboratorio, 2004). Pienpoltosta muodostuvan savun hengittäminen aiheuttaa altistumista monille erilaisille PAH-yhdisteille. PAH-yhdisteet eivät esiinny yleensä yksittäisinä yhdisteinä vaan kyseessä on tavallisesti usean PAH-yhdisteen seos. Koska erilaisia PAH-yhdisteitä on olemassa paljon, myös niiden yhdistelmiä on niin suuri määrä, että yksittäisen yhdisteen vaarallisuutta on vaikea arvioida

tarkasti (WHO 2003, TTL 2010). PAH-yhdisteistä tiedetään kuitenkin sen verran, että ainakin osa niistä on karsinogeenisia ja genotoksisia (WHO 2003). Bentso(a)pyreeni on eniten tutkittu PAH-yhdiste, jolla tiedetään olevan terveysvaikutuksia. Bentso(a)pyreenin ollessa tutkituin PAH- yhdiste sitä käytetään mittauksissa yleisesti PAH-pitoisuuden indikaattorina (Sauni ym., 1998) Lisäksi epätäydellisestä palamisesta muodostuu hiilimonoksidia eli häkää, joka aiheuttaa terveysvaikutuksia, johtuen sen kyvystä syrjäyttää happi ihmisen verenkierrosta. Hiilimonoksidiin liitettäviä tunnusomaisia oireita voivat lievillä pitoisuuksilla olla mm. päänsärky, huimaus ja pahoinvointi, mikäli altistus jatkuu seuraa hengitysvaikeuksia sekä tajunnanmenetys (Elonen E. 2001).

3 AEROSOLIEN MITTAAMINEN

Kiinnostus päästöjen mittaamiseen on kasvanut sitä mukaa kun päästöjen vaikutuksista ympäristöön ja terveyteen on saatu tietoa (Dockery ym., 1993; Pope ym., 1995). Nykyään mittaamisella voidaan saavuttaa muitakin kuin ympäristö- ja terveyshyötyjä. Esimerkiksi teollisuuslaitoksissa päästöjä analysoimalla voidaan parantaa prosessien tehokkuutta. Mittalaitteiden kehitys on ollut viime aikoina nopeaa, erityisesti analysointityökalut ovat kehittyneet yhdessä tietotekniikan kehityksen kanssa (Hämeri K. & Mäkelä J., 2005).

Päästömittausten merkitys on kasvanut viime vuosikymmeninä merkittävästi, sillä säädökset asetukset ja lait asettavat yhä tiukkenavia rajoituksia päästöjen määriksi (Torvela H. 1993). Suurin päästömittaamisen ala liittyy teollisuudenpäästöjen mittaamiseen. Tulevaisuudessa myös tietoa yksittäisten päästölähteiden, kuten kotitalouksien tulisijojen, aiheuttamista päästöistä tullaan tarvitsemaan, sillä tiukkenevat päästönormit tulevat mahdollisesti ulottumaan myös pienpolttoon (EU, 2009). Päästöjen mittaaminen teollisuudessa on yleensä sidottu ympäristölupaan ja on näin ollen lakisääteistä. Päästömittauksilla voidaan niin ikään saada tietoa esimerkiksi polttoprosessin tilasta ja laadusta tai puhdistuslaitteiden toiminnasta. Viralliset päästömittaukset pohjautuvat standardeihin, jolloin mittaaminen tapahtuu aina samaa proseduuria noudattaen. Mittaamisessa on tärkeä tietää tarkkaan mitä mitataan ja miksi. Lisäksi mittausta suunniteltaessa on oltava selvillä mikä on tarkoituksenmukainen mittaustapa ja -laitteisto. Kokeellinen päästömittaaminen poikkeaa normaalista päästömittaamisesta eniten siinä, että mittaus ei perustu mihinkään standardeihin. Tällöin on ensiarvoisen tärkeää dokumentoida mittausjärjestely tarkasti, jotta koe on mahdollisuuksien mukaan toistettavissa (VTT 2007).

Päästöjä mitattaessa, mitataan yleensä aerosolia, jolloin mittaamisella selvitetään sekä kaasumaisen aineksen, että kiinteiden hiukkasten ominaisuuksia (Vincent J. H., 2007). Aerosolien mittaaminen on itsessään laaja tieteenala, joka vaatii hyvää eri luonnontieteiden alojen tuntemusta. Mitattaessa aerosolia pyritään ensisijaisesti saamaan tietoa minkä kokoisia aerosolissa olevat hiukkaset ovat, sillä koko määrittää pitkälti miten hiukkanen käyttäytyy (Baron & Willike, 2001). Lisäksi mitataan aerosolin koostumusta, pitoisuuksia ja morfologiaa. Aerosoleja mitattaessa datan määrä voi olla melko suuri, vaati mittaustulosten analysointi tietämystä niin fysiikan- kemian- kuin tekniikan alalta. Seuraavassa käydään läpi

keskeisimmät aerosolien mittaamiseen liittyvät asiat. Aerosoleista mitattavat ominaisuudet, hiukkaskokojakauma, koostumus, pitoisuus ja morfologia käsitellään omissa kappaleissaan. Lisäksi esitellään mittaamisessa huomioon otettavat asiat, näytteenotto ja laimennus.

3.1 AEROSOLIN MÄÄRITELMÄ

Yleisen määritelmän mukaan, aerosolihiukkasten halkaisija vaihtelee 1 nm ja 100 µm välillä. Aerosoli koostuu kaasumaisesta väliaineesta, johon on sekoittuneena sekä kiinteää, että nestemäistä ainetta (Hinds, 1999). Aerosolitutkimus keskittyy yleensä aerosolihiukkasiin, jotka ovat osa aerosolia. Aerosolimittauksissa mielenkiinto kohdistuu mitattavan kohteen ominaisuuksiin, kuten kokoon, muotoon ja koostumukseen. Aerosolien yhteydessä ollaan erityisen kiinnostuneita kokojakaumasta, sillä sen perusteella voidaan arvioida aerosolin muodostumista ja käyttäytymistä (Sverdrup G. M. & Whitby K. T., 1977) Yleisesti ottaen aerosolien mittaaminen ei ole kovinkaan suoraviivaista. Mittaukseen oman haasteen tuovat muuttuvat olosuhteet, kuten lämpötila, kosteus ja paine, näiden lisäksi yhtenä muuttujana voidaan pitää väliainetta, jossa aerosolihiukkaset ovat (Baron & Willeke, 2001; Hinds, 1999). Aerosolien mittaamiseen tarkoitettuja laitteita on kaupallisesti tarjolla useita ja niiden luotettavuus on melko hyvä. Kiinnostusta tieteenalaan viime aikoina ovat lisänneet muun muassa epävarmuudet jotka liittyvät hiukkasten terveys- ja ilmastovaikutuksiin. Lisäksi nanoteknologia uutena tieteenalana muodostaa uuden tutkimuskentän aerosolien mittaamiselle. Nanoteknologian sovellukset vaativat tulevaisuudessa yhä tarkempaa tietoa hiukkasten käyttäytymisestä. (Brechtel, 2009; Hämeri & Mäkelä, 2005).

3.2 AEROSOLIEN MITTAAMINEN

Aerosolien mittaamisen perustana on tarve saada tietoa niiden vaikutuksista ilmanlaatuun terveyteen, lisäksi aerosolien vaikutus ilmastoon on myös tutkimuksen kohteena. Jotta aerosolien vaikutuksia näihin seikkoihin voidaan tutkia, tarvitaan tietoa aerosolien fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista. Aerosolien mittaaminen on haastava aihealue ja riittävän mittaustiedon saaminen edellyttää yleensä useiden eri mittalaitteiden käyttöä (Allan J. D., 2004; Alfarra M., 2004).

Aerosolien mittaaminen ja niiden kemiallisen koostumuksen selvittäminen on melko vaikeaa johtuen aerosolin ja siinä olevien hiukkasten luonteesta. Aerosolissa olevat hiukkaset ovat yleensä hyvin pienikokoisia ja niiden faasimuutokset ovat suhteellisen nopeita. Perinteisesti palamisessa syntyvien hiukkasten kemiallista koostumusta pyritään selvittämään suodatinkeräyksin, jossa näytevirta johdetaan suodattimelle, joka analysoidaan myöhemmin laboratoriossa. Reaaliaikainen hiukkasten analysointi onnistuu kuitenkin esimerkiksi TDMA-mittalaitteistolla, (Tandem Differential Mobility Analyzer) jolla kyetään saamaan tietoa aerosolihiuksien koon muutoksista eri olosuhteissa. (Hämeri & Mäkelä, 2005). TDMA:lla ei kuitenkaan pystytä saamaan suoraa informaatiota näytteen kemiallisesta koostumuksesta (Joutsensaari ym., 2001).

Tässä työssä käytetyssä aerosolimassaspektrometrissä näytteen analysointi perustuu hiukkasten höyryttämiseen laserilla tai kuumalla pinnalla. Höyryttämisessä muodostuvien ionifragmenttien kemiallinen koostumus voidaan selvittää massaspektrometrin avulla (Jayne J. T. ym., 2000). Aerosolimassaspektrometrin tärkein etu muihin mittaamenetelmiin verrattuna on lähes reaaliaikainen kuva näytteen kemiallisesta koostumuksesta.

3.3 AEROSOLISTA MITATTAVIA PARAMETREJA

Hiukkasten koko ja kokojakauma

Kokojakauman määrittäminen on keskeisin hiukkasiin liittyvä mitattava ominaisuus, sillä hiukkasten koko määrää pitkälti aerosolihiuksien käyttäytymistä. Kokoa mitattaessa koko voidaan määritellä monella eri tavalla. Sillä hiukkasen koko vaikuttaa siihen miten hiukkaset käyttäytyvät, esimerkiksi pieniin hiukkasiin vaikuttavat Brownin liikkeen voimat, kun taas suurempiin hiukkasiin vaikuttaa ennen kaikkea gravitaatio ja inertia (Baron & Willeke 2001). Hiukkasten kokoa mitattaessa käytetyllä mittaustekniikalla on myös vaikutusta siihen, minkälaista dataa mittaustilanteesta saadaan. Perinteisesti koon määrittämiseen käytetään kolme päämenetelmää; massa perustuvaa tai optisiin ja sähköisiin ominaisuuksiin perustuvaa. Jotta eri menetelmin mitatut kokojakaumat olisivat vertailukelpoisia keskenään, on hiukkasten kokoluokittelussa käytössä ns. ekvivalenttikoko. Mitatun hiukkasen käyttäytymistä tietyssä mittalaitteessa verrataan palloon jonka tiheys on vakio. Esimerkiksi impaktorimittauksissa hiukkasen koko on riippuvainen muodosta, tiheydestä sekä koosta kun taas optisiin menetelmiin perustuvissa mittalaitteissa hiukkasen koko on riippuvainen

hiukkasen taitekertoimesta, muodosta ja koosta. Kokojakauman mittaamisesta haasteellista tekee sen laajuus. Pienimmät hiukkaset voivat olla ainoastaan noin 1 nm:n kokoluokkaa kun suurimpien hiukkasten koko on lähellä 100 µm:ä. Yhdellä mittalaitteella kyetään tavallisesti havainnoimaan vain tietty kokoalue, joten useamman mittalaitteen käyttö on perusteltua, jotta koko kokoalue saadaan katetuksi (Hinds, 1999). Kokojakauma voidaan määrittää myös muiden suureiden suhteen, jolloin kokoalue sovitetaan mitattavan aerosolin mukaan soveltuvaksi.

Pitoisuus

Aerosolien pitoisuuksia mitattaessa keskitytään yleensä massa- ja lukumääräpitoisuuksiin (Hinds, 1999). Lukumääräpitoisuuksia voidaan mitata esimerkiksi kondensatioydinlaskurilla (CPC), jolla voidaan määrittää tiettyä minimikokoa suurempien hiukkasten lukumääräpitoisuus. Lukumääräpitoisuuden yksikkönä pidetään tavallisesti 1/cm³. Massapitoisuuksia mitataan perinteisesti suodatinkeräyksellä. Puhdas suodatin punnitaan ennen mittaamista ja mittaamisen jälkeen jolloin voidaan määrittää suodattimelle kertynyt massa. Gravimetrinen analyysi on erittäin herkkä ulkopuolisille olosuhteille, erityisesti vaihtelut ilmankosteudessa saatavat aiheuttaa epätarkkuutta mittaustuloksiin. Massapitoisuutta voidaan mitata myös reaaliaikaisesti käyttämällä esimerkiksi TEOM:ia (Hämeri & Mäkelä, 2005).

Koostumus

Aerosolimassaspektrometrin yhteydessä aerosolien koostumuksen mittaaminen on etusijalla. Yleensä koostumus määritetään suodatinkeräyksenä, jolloin kerätty näyte analysoidaan vasta mittauksen jälkeen laboratoriossa. Keruumenetelmistä saadut tulokset ovat yleisesti keskiarvoja joltakin ajanjaksolta. Epätarkkuutta suodatinkeräykseen aiheuttaa myös suodattimien käsittelystä johtuva epävarmuus. Lisäksi suodatinkeräyksissä eri analyysimenetelmät vaativat erilaisia suodattimia. Lisäksi suodatinkeräyksissä kerätään yleensä enemmän kuin yksi näyte, joka sekään ei aina takaa, että massaa on riittävästi edustavaa analyysiä varten. In situ mittaamiseen AMS on soveltuva laite, sillä laitteella kyetään saamaan häiriöttömämpää ja varmempaa tietoa näytteen kemiallisista ominaisuuksista kuin perinteisillä suodatinkeräyksillä. (Hinds, 1999; Hämeri & Mäkelä, 2005).

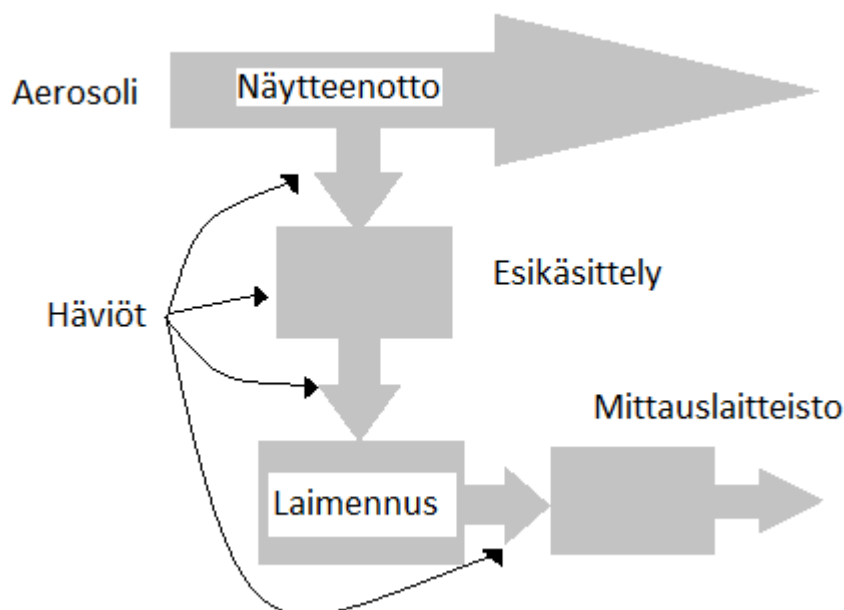
Morfologia

Hiukkasten muodon vaikutukset hiukkasten ominaisuuksiin on tutkimusalue, josta tiedetään melko vähän (Hämeri & Mäkelä, 2005). Hiukkasten muoto vaihtelee radikaalisti, mikä aiheuttaa melko suuren epävarmuustekijän hiukkasten käyttäytymiselle, mikäli hiukkanen oletetaan lähtökohtaisesti tietyn muotoiseksi. Muoto vaikuttaa niin ikään hiukkasen pinta-alaan ja pinta-alalla on merkitystä hiukkasen ominaisuuksien kannalta (Tissari ym., 2005; Hämeri & Mäkelä, 2005). (Hämeri & Mäkelä, 2005).

Yleisesti hiukkasen muoto on määritetty sen käyttäytymiseen perustuen, josta on voitu johtaa ns. muotokertoimet erimuotoisille hiukkasille. Hiukkasten käyttäytymisestä saadaan viitteitä muotokertoimien perusteella, mutta yksityiskohtaisen tiedon saamiseksi muotokertoimiin perustuva analyysi ei ole riittävän yksityiskohtainen (Hinds, 1999). Hiukkasen pinnan ominaisuudet, muoto ja rakenne vaikuttavat voimakkaasti hiukkasen reaktiivisuuteen ja käyttäytymiseen. Hiukkasten muotoja mitatessa tyydytäänkin usein pieneen otokseen koko aerosolista. Nykyisillä tietokonepohjaisilla analyysimetodeilla hiukkasten muotojen tutkiminen on tullut tarkemmaksi (Baron & Willeke, 2001). Vaikka tietotekniikka onkin edistänyt hiukkasten muodon mittaamista, edelleen on hankalaa mitata hiukkasten täsmällisiä muotoja suoraan aerosolista. TEM- ja SEM-analyysijä käyttämällä voidaan hiukkasen muotoa tutkia 2-ulotteisesti. Muodon ja tarkan rakenteen mittaamiseksi on kehitetty erilaisia metodeja. Yksinkertaisten muotojen, kuten pallo- ja sauvamaisten, esittäminen onnistuu helpohkosti, mutta monimutkaisempien muotojen kuvailu on hankalampaa. Kuitenkin menetelmästä riippumatta kyetään kuvailemaan ainoastaan hiukkasen hahmo, eikä esimerkiksi pinnan muodosta voida sanoa mitään (Hinds, 1999; Baron & Willeke, 2001).

3.4 NÄYTTEENOTTO

Näytteenotto vaikuttaa saataviin tuloksiin, koska näytteenoton onnistuminen vaikuttaa hiukkasten muodostumiseen, kemialliseen koostumukseen ja kokojakaumaan. Näytteenoton ollessa ideaalia, sen ei tulisi vaikuttaa nukleatioon, koagulaatioon tai kondensaatioon. Esimerkki näytteenoton järjestelystä on esitetty kuvassa 3.1. Tärkeimmät kaksi seikkaa, jotka näytteenotossa tulee ottaa huomioon, ovat miten saadaan mahdollisimman edustava otos näytteestä ja miten mittauksen aikana tapahtuvat häviöt otetaan huomioon.



Kuva 3.1 Skemaattinen kuvaus näytteenottojärjestelystä (Marjamäki M. & Keskinen J., 2006, mukailleen)

Pienpoltosta tehtävien savukaasumittausten yhteydessä mittaaminen suoritetaan yleensä laimennetusta savukaasusta, poikkeuksen tähän tekee päästömittaustandardin (SFS 3866) mukaiset mittaukset. Pienpolton tapauksessa palamis-aerosolin lämpötila voi olla melko korkea ($<500^{\circ}\text{C}$). Lisäksi hiukkaspitoisuudet saattavat olla erittäin korkeita ja aerosoli voi sisältää runsaasti kondensoituvia yhdisteitä. Hiukkasnäytteenotossa on useita keskeisiä seikkoja, jotka tulee ottaa huomioon. Näytettä otettaessa on varmistuttava siitä, että näyte on edustava ja näytteenottolinja on tiivis (VTT 2007). Näytteenottolinjassa ei saisi tapahtua huomattavaa vuotoa. Näytteenoton aikana on pyrittävä minimoimaan näytelinjasta mahdollisesti irtoavien epäpuhtauksien joutumien analysoitavaan näytteeseen, eritoten jos on kyseessä pölymittaus. Mikäli hiukkasnäytteenoton halutaan olevan isokineettistä, on tärkeää että näytekaasun virtausnopeus on sama sekä kanavassa, että suuttimessa. Virtauksien nopeuksien ollessa samat saadaan isokineettisessä näytteenotossa edustavat arvot hiukkaspitoisuuksista ja hiukkaskokojakaumasta. Näytteenottonopeuden ollessa liian suuri muodostuu mitattu pitoisuus yleensä liian pieneksi ja kokojakauma painottuu pieniin hiukkasiin. Tämä selittyy sillä, että näytevirran ollessa tarpeettoman suuri, näytevirta kerää vain pienimmät hiukkaset, kun suuremmat hiukkaset kulkeutuvat hitausvoimiensa takia suuttimen ohi. Vastaavasti näytteenottonopeuden ollessa riittämätön pitoisuuksien arvot nousevat liian suuriksi ja kokojakauma painottuu suurempiin hiukkasiin, koska pienet hiukkaset kulkeutuvat suuttimen (Marjamäki & Keskinen 2006; VTT 2007).

3.5 LAIMENNUS JA HÄVIÖT NÄYTTEENOTOSSA

Laimentaminen alentaa mitattavan aerosolin konsentraatiota ja lämpötilaa. Yleensä laimennus on moniportainen, jotta mittalaitteista saadaan paras mahdollinen mittaussvaste. Pienpoltossa tehtävissä mittauksissa käytetään savukaasujen laimennusta, ellei kyse ole päästömittaustandardin mukaisesta suorasta savukaasumittauksesta. Laimennusta käytetään aineensiirron ongelmien takia. Käytettävällä laimennuskertoimella on keskeinen merkitys, siihen minkälaisia tuloksia mittalaitteilta on saatavissa. Laimennettaessa savukaasun lämpötila alenee, jolloin kondensoituminen vähenee, tai pysähtyy kokonaan ja näytteenotto helpottuu. Savukaasua laimennettaessa, laimennus voidaan tehdä koko savukaasulle tai ottaa osavirtaus joka laimennetaan. Laimennettaessa savukaasua, laimentimessa tapahtuu häviöitä, jotka tulee ottaa huomioon tuloksia käsiteltäessä. Laimennustekniikasta riippuu kuinka eri ilmiöt, agglomeraatio, kondensaatio, nukleaatio ja seinämähäviöt, vaikuttavat palamis-aerosoliin laimennuksen aikana. Käytettävällä laimennusilmalla on merkittävä vaikutus siihen mitä mittalaite havaitsee. Mikäli laimennus ilma on kylmää, mitattava savukaasu viilenee äkisti ja tämä saattaa edistää nukleoitumista. Kuumalla ilmalla laimennettaessa havaittava kokonaispitoisuus alenee, koska nukleatiota ei tapahdu. Jos laimennuksessa käytetään sekä kuumaa (esilaimennus), että kylmää ilmaa (toisiolaimennus) niin tällöin laimennus tapahtuu ilman nukleatiota ja tiivistymistä. (Marjamäki & Keskinen 2006; VTT 2007).

Tässä tutkimuksessa laimennus suoritettiin huokoisenputken ja kahden ejektorilaimentimen avulla. Ejektorilaimennuksen yhteydessä laimennettava näyte otetaan savukaasuvirrasta vakioilavuusvirralla. Laimennuksessa käytettävä paineilma voidaan tarpeen mukaan lämmittää. Ejektorilaimentimia voidaan kytkeä sarjaan, kuten tämän työn yhteydessä tehdyissä mittauksissa toimittiin. Sarjankytkennällä kyetään kasvattamaan laimennussuhdetta riittävän suureksi. Tässä työssä käytetty aerosolimassaspektrometri on mittalaitteena melko herkkä pienillekin pitoisuuksille, joten laimennus oli suunniteltu lähtökohtaisesti hieman suuremmaksi kuin normaaleissa päästömittauksissa. Huokoisen putken laimentimella hiukkasten koko kasvaa kondensaation kautta, koska laimennettavassa kaasussa olevat hiukkaset toimivat tiivistymisytiminä. Huokoisen putken laimentimen käyttöä puolustaa se seikka, että tarkasteltaessa lukumääräkokojakaumia huokoisen putken laimennin aiheuttaa vähäisiä nukleatioefektejä. (Lyyrinen J. ym., 2004)

Laimentamisen yhteydessä näytteessä tapahtuu häviöitä jolloin alkuperäinen pitoisuus saattaa laskea merkittävästi tulosten kannalta. Esimerkiksi ejektorilaimentimia käytettäessä häviö lukumäärä- ja massapitoisuuksissa voi olla jopa 30 % (Tissari ym. 2006). Häviöitä tapahtuu laimennukseen käytetyssä laitteistossa, Edellä mainitut seinämähäviöt ovat tyypillisiä, lisäksi hiukkahäviöihin voi vaikuttaa savukaasun viipymäaika laimentimessa sekä itse laimentimen rakenne (Tissari ym. 2005).

3.6 PALAMISAEROSOLI

Palamiskaasujen sisältämä palamisaerosoli koostuu kiinteän- ja nestefaasin muodostamista hiukkasista ja näitä ympäröivästä kaasujen, höyryjen seoksesta (Tissari ym., 2005). Kiinteän tai nestemäisen polttoaineen palamisen yhteydessä syntyy yleensä vähintään kahteen eri kokoluokkaan jakaantuvia hiukkasia. Halkaisijaltaan yli 1 μm hiukkasia kutsutaan karkeiksi hiukkasiksi, nämä karkeat hiukkaset muodostuvat tyypillisesti polttoaineen hiilestä tai tuhkasta. Kokoluokkien välillä on yleensä merkittäviä kemiallisia ja fysikaalisia eroavaisuuksia (Flagan & Seinfeld, 1988). Palamisen yhteydessä muodostuvat pienhiukkaset koostuvat yleensä materiaalista joka höyrystyy palamisen aikana. Palamisen jälkeen syntynyt aines saturoituu ja nukleaation kautta muodostuu pienhiukkasia. Nukleoituneiden hiukkasten koko kasvaa koagulaation, agglomeraation, kondensaation ja pintareaktioiden seurauksena. Näin syntyneitä hiukkasia kutsutaan primäärihiukkasiksi. Sellaisia hiukkasia jotka muodostuvat vasta polttolaitteen ulkopuolella kutsutaan puolestaan sekundäärisiksi hiukkasiksi. Pääosa sekundäärisistä hiukkasista muodostuu vasta palamisaerosolin vapauduttua ilmakehään, melko pitkänkin ajan kuluessa. Yleisesti ottaen pienhiukkaset voidaan jaotella kolmeen eri päätyyppiin, niiden alkuperän ja muodostumismekanismien perusteella: tuhka hiukkasiin (epäorgaaniset), nokihiukkaset (alkuainehiili) ja orgaaninen aines (Lighty ym., 2000)

Puun polton yhteydessä muodostuvia kiinteitä hiukkasia ovat tuhka hiukkaset, joihin kuuluvat nokihiukkaset, metallioksidit sekä alkalikloridit ja -sulfaatit (Oser ym. 2001). Puun palamisen yhteydessä syntynyt aerosoli voi sisältää lisäksi nestemäisiä ja tervamaisia aineksia, jotka ovat muodostuneet pääasiallisesti raskaista tai keskiraskaista hiilivedyistä. Puun poltosta syntyvän savukaasun jäähtyessä kiinteiden hiukkasten pinnalle siirtyy höyryjä kondensaation tai adsorption välityksellä, tämän seurauksena kiinteän hiukkasen ympärille muodostuu

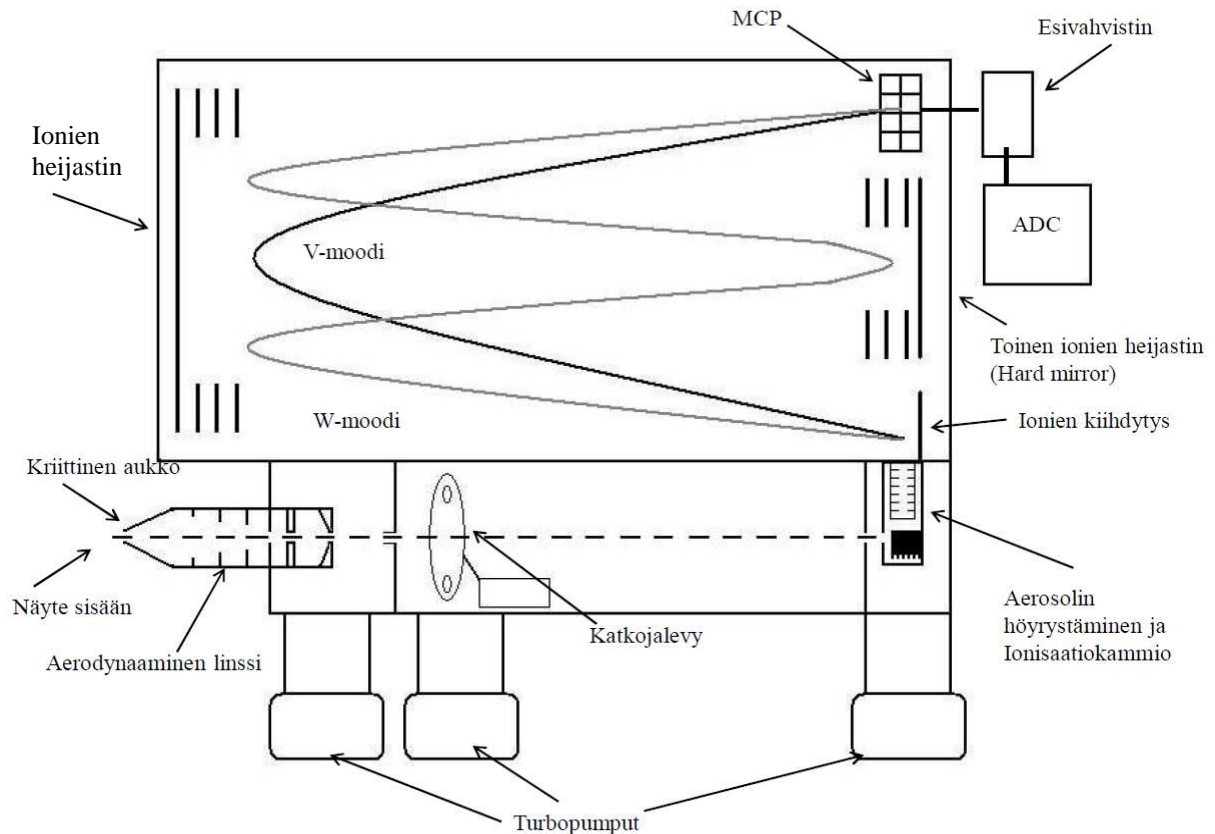
nestemäinen kerros (Tissari ym., 2005) Palamisessa muodostuva palamisaerosoli sisältää hiukasmaisen aineksen lisäksi kaasumaisia komponentteja. Palamisen ollessa epätäydellistä palamisaerosoli sisältää hiilidioksidin lisäksi, hiilimonoksidia ja palamattomia hiilivetyjä. Pyrolyysin ollessa eksotermisen palavasta aineksesta vapautuvat kaasut sisältävät raskaita orgaanisia yhdisteitä ja terva-aineita. Lisäksi palamisolosuhteiden ollessa huonot, liian matala lämpötila ja riittämätön hapen määrä, muodostuu palamisessa PAH-yhdisteitä.

4 KORKEARESOLUUTIOINEN LENTOAIKA-AEROSOLIMASSA-SPEKTROMETRI (HR-TOF-AMS)

Korkearesoluutiosisella lentoaika-aerosolimassaspektrometrillä voidaan hiukkasten kemiallinen koostumus määrittää kokoluokittain reaaliaikaisesti. Aerosolimassaspektrometri laskee orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden kokonaismassan ionifragmenttien avulla. Laitteen havaitsemista epäorgaanisista yhdisteistä keskeisimpiä ovat nitraarin-, sulfaatin- ja ammoniumin yhdisteet (DeCarlo ym. 2006). Laite kykenee havaitsemaan reaaliaikaisesti hiukkasia aina 40 nm:stä noin 1 µm:iin. (Aerodyne Research Inc 2010). Laitteen mittaamien eri massalukujen resoluutio on V-moodillakin tarpeeksi korkea, jotta saman massaluvun eri koostumuksen omaavat ionit kyetään erottamaan toisistaan. Massalukujen (m/z) perusteella voidaan tehdä päätelmiä esimerkiksi palamisolosuhteista. Tässä työssä tutkittiin biomassan palamisolosuhteiden vaikutusta palamisen yhteydessä muodostuviin yhdisteisiin, analysoimalla massalukujen 29, 43 ja 44 suhteellista jakautumista massaspektrien avulla. Vahvat signaalit massaluvuista 29 ja 43 johtuvat usein siitä, että mitatussa aerosolissa on happea sisältäviä ioneja, kuten CHO^+ ja $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$. Massaluku 43 sisältää, palamisaerosolin tapauksessa, todennäköisimmin ainakin yhdisteitä $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ja C_3H_7 (Aiken ym. 2009; He L-Y. ym. 2010). Massaluvun 44 tarkastelu on tyypillisesti täsmällisin menetelmä arvioitaessa hapettuneisuutta. (He L-Y. ym. 2010). Tarkasteltava mittalaite on ARI:n (Aerodyne Research Inc.) valmistama korkearesoluutioinen lentoaika-aerosolimassaspektrometri (High Resolution Time-Of-Flight Aerosol Mass Spectrometer). Laitteen tuottamista massaspektreistä pystytään erottelemaan hiilen, vedyn, typen ja hapen suhteelliset määrät.

4.1 MITTALAITTEEN RAKENNE JA TOIMINTAPERIAATE

Laite koostuu kahdesta yksiköstä, lentoaikakammioista ja massaspektrometristä. Lentoaikakammiota ennen laitteessa on aerosolin sisään tulolinja johon kuuluu aerodynaaminen linssi, jonka yhteydessä on myös kriittinen aukko (kuva 4.1). Aerodynaamisella linssillä hiukkaset kiihdytetään hiukkassuihkuksi. Muodostuneen hiukkassuihkun kulkua katkotaan katkojalevyllä, jonka jälkeen suihku ohjataan höyrystimille. Haihtuvat ja puolihaihtuvat yhdisteet höyrystyvät ja höyrystynyt näyte johdetaan edelleen massaspektrometrille.



Kuva 4.1: Skemaattinen kuva korkearesoluutioisen lentoaika-aerosolimassaspektrometrin rakenteesta (DeCarlo ym., 2006 mukaillen)

Sisääntulolinja, aerodynaaminen linssi ja hiukkasten lentoajat

Kriittisellä aukolla näytevirran paine saadaan tasattua halutulle tasolle, ennen kun näytevirta kulkeutuu aerodynaamisen linssin läpi lentoaikakammioon (Jayne ym., 2000). Aerodynaamisen linssin avulla hiukkaset kootaan, halkaisijaltaan noin 1 mm:n, hiukkassuihkuksi (Jimenez ym., 2003). Aerodynaamisella linssin viisi ensimmäistä tasoa keskittävät näytesuihkun linssikokonaisuuden keskilinjalle. (Allen 2004) Viimeisellä tasolla hallitaan kaasun laajenemista sekä hiukkassuihkun kiihdyttämistä lentoaikakammioon. Kaasun laajeneminen aiheuttaa sen, että hiukkasten muoto ja halkaisija vaikuttavat niiden nopeuteen, eli laitteen määrittämien lentoaikojen perusteella voidaan laskea hiukkasten aerodynaamiset tyhjiöhalkaisijat (Jayne ym., 2000). Lentoaikakammiossa hiukkasten aerodynaamiset halkaisijat kyetään määrittämään niiden lentoaikojen perusteella kun tiedetään, että hiukkasten kulkema matka on vakio. Lentoajan mittaaminen alkaa kun hiukkanen ohittaa katkojalevyn ja päättyy kun hiukkanen havaitaan massaspektrometrillä. Hiukkasten nopeudet voidaan täten selvittää kun tiedetään hiukkasen lentoaika ja matka. Saatujen lentoaikojen perusteella puolestaan voidaan määrittää hiukkasten aerodynaamiset

halkaisijat (Aerodyne Research Inc., 2010). Katkojalevyn avulla aerodynaamiselta linssiltä tulevaa hiukkassuihkua pilkotaan, jotta nopeuksien määrittäminen onnistuisi. Katkojalevy pyörii tyypillisesti noin 140 Hz taajuudella. Katkojalevyä voidaan liikuttaa servomoottorin avulla kolmeen eri asentoon, avoin, suljettu ja katkottu. Katkojalevyssä on infrapunafotodiodipari, jolla levyssä olevien rakojen sijainti saadaan selvitettyä ja määritetään lentoajan alkuhetki.

Näytteen höyrystäminen ja ionisaatio

Seuraavaksi hiukkaset ohjataan höyrystimelle, jossa haihtuvat ja puolihaihtuvat yhdisteet höyrystyvät. Näyte höyrystyy kun hiukkaset tulevat riittävän lähelle uunin keraamista pintaa. Osa hiukkasista saattaa höyrystyä jo ennen uunia ja osa kun ne törmäävät uunin pinnalle. Joidenkin hiukkasten ominaisuuksista johtuen höyrystyminen tapahtuu, vasta kun hiukkaset ovat olleet kiinnittyneinä uunin pintaan jonkin aikaa. Lisäksi jotkin hiukkasista eivät höyrysty lainkaan. Esimerkiksi alkuainehiiltä (EC) laite ei kykene havaitsemaan, sillä alkuainehiili ei desorptoidu ja täten laite ei havaitse sitä (Allan, 2004). Höyrystin on keraamista materiaalia oleva kartiomainen sylinteri jonka sisällä olevan volframilangan lämpötilaa voidaan säädellä muuttamalla metallilankaan syötetyn virran suuruutta. Höyrystin on yhdistetty elektronilähteeseen, jolloin sylinterin pinnalta ionisaatioalueelle höyrystynyt näyte varautuu ennen siirtymistä massaspektrometriin (Jayne ym., 2000). Höyrystimen muodolla on vaikutusta laitteen toimintaan. Näytteen saapuessa höyrystimeen se kohtaa ensimmäiseksi huokoisen volframista valmistetun aukinaisen kartiomaisen pinnan. Kartiomaisella muodolla minimoidaan hiukkasten kimpoaminen ilman, että ne höyrystyvät. Lisäksi kartion suuntaamisella pyritään vaikuttamaan siihen, että laitteen kyky havaita yksittäisiä hiukkasia ei muutu voimakkaasti, riippumatta siitä mihin kohtaan höyrystintä ne osuvat. Höyrystimellä syntyvä molekyylipilvi ionisoidaan volframihehkulangan emittoiman elektronipommituksen avulla. Varaamisen seurauksena syntyy positiivisia, negatiivisia ja neutraaleja ioneja (Allan, 2004). Uunin lämpötilaa voidaan säädellä tilanteen mukaan 200 – 900 °C välillä, hiukkasten höyrystymisominaisuuksista riippuen (Aerodyne Research Inc., 2010). Aerosolihiukkaset ohjataan höyrystämisen ja ionisoinnin jälkeen massaspektrometrille.

Massaspektrometri

Massaspektrometrissä näytteestä muodostettujen ionien massat erotellaan toisistaan sähkö- ja magneettikenttien avulla. Eri varauksilla olevat ionit käyttäytyvät massoista riippuen eri tavoin. Eli massaspektrometriassa pyritään selvittämään eri ionien massavaraussuhteita (m/z). Tässä tutkimuksessa käytetyn AMS-laitteen massaspektrometrin (ToF-AMS) on valmistanut Tofwerk AG. Laitteessa on valittavissa kaksi eri toimintamoodia V- ja W-moodi. Moodeja on havainnollistettu kuvassa 4.1. V-moodissa ionit kulkevat lyhyemmän matkan, ennen kuin ne havaitaan MCP:llä. Kun ionien lentorata W-moodissa pitenee laitteen erotuskyky kasvaa, samalla ionisäde levenee jonka vuoksi yhä harvempi ioni havaitaan MCP:llä. Tämän seikan takia V-moodi on herkempi, mutta W-moodi puolestaan tarjoaa paremman erottelukyvyn eri ionien välille (DeCarlo ym. 2006). ToF-AMS-laitteiston etuna verrattuna muihin massaspektrometreihin voidaan pitää nopeutta ja laajaa skaalaa jolla massaa voidaan mitata (Hämeri & Mäkelä 2005).

Lentoaikamassaspektrometrissä ionien massavaraussuhde määritetään nimensä mukaisesti hiukkasen lentoajan perusteella. Ionit kiihdytetään hallitun sähkökentän avulla. Kiihdytyksessä ionit saavat saman kineettisen energian massasta riippumatta, tällöin kevyet ionit saavuttavat suuremman nopeuden kuin raskaat ionit, jolloin eri ionit voidaan luokitella niiden lentoajan perusteella. Pienimmän massavaraussuhteen omaavat ionit havaitaan ensimmäisenä detektorilla. Detektorilla havaittu ionisingnaali tallennetaan ajan funktiona, jolloin voidaan muodostaa massaspektri (Skoog ym. 1998; DeCarlo ym. 2006).

Laitteella mittaaminen

Mittalaite on suunniteltu ensisijaisesti määrittämään kokoluokiteltuja massajakaumia ja kemiallisten haihtuvien sekä puolihaihtuvien yhdisteiden kokonaismassaa pienhiukkasissa. Laitetta käytetään yleisesti joko MS- tai PToF-moodilla, moodi vaikuttaa siihen minkälaista dataa on laitteesta saatavissa (Jimenez ym. 2003). MS-moodissa hiukkassuihkua katkotaan, jotta saadaan poistettua taustan vaikutus, jolloin voidaan ilmoittaa todellinen massaspektri eri massaluvuille. Hiukkassuihkun katkomista voidaan säätää mittausohjelmasta, tässä työssä käytetyssä AMS:ssa laite oli asetettu mittaamaan puolet ajasta taustaa ja puolet pitoisuutta siten, että katkominen tapahtui viiden sekunnin välein. Laitteen mittausohjelman avulla voidaan myös määrittää missä ajassa AMS:ä mittaa yhden massaluvun. Laajin mahdollinen resoluutio, jolla laitetta voidaan V-moodissa käyttää on 1–1500 (m/z) (Aerodyne Research

2010). Mittauksissa laitteen asetuksiin oli valittu mittaussväliksi 10–706 (m/z) Mittausten perusteella saadusta massaspektristä nähdään mitatut ionifragmentit valitulta väliltä, tässä tapauksessa mielenkiinto kohdistui ensisijaisesti 10–150 (m/z) välillä oleviin arvoihin. (Jimenez ym. 2003). PToF-moodissa mittaustiedosta saadaan massaspektrit kaikista höyrystyneistä ja ionisoiduista aerosolihiukkasista. Lisäksi PToF-moodissa hiukkaset kokoluokitellaan, jolloin saadaan selville niiden aerodynaamiset halkaisijat (Jimenez ym. 2003). PToF-moodin datassa on huomattavasti enemmän informaatiota verrattuna MS-moodiin, sillä koko skannausvälille (esim. 10–400 amu) saadaan täydet massaspektrit kaikkia lentoaikoja kohden, tosin PToF-moodilla näytesuihku kulkeutuu katkojan lävitse, jolloin vain noin 20 % näytesuihkusta siirtyy laitteessa eteenpäin. Tämän seikan vuoksi signaali on huomattavasti matalampi kuin MS-moodilla (DeCarlo ym. 2006). AMS:n toiminta perustuu pohjimmaltaan kahden rinnakkaisen moodin käyttöön. PToF-moodilla voidaan mitata hiukkasten kokojakaumaa, kun taas MS-moodilla kyetään mittaamaan itse massaspektrit (Takegawa ym. 2005)

Mittalaitteesta saatu data käsitellään tieteelliseen laskentaan tarkoitettulla IGOR-ohjelmistolla, jossa käytetään AMS:n datan käsittelyyn kehitettyä lisäosaa (SQUIRREL). Ohjelmistossa datan muokkaamiseen käytetään fragmentaatiotaulukkoa, jonka ensisijaisena tarkoituksena on linkittää kemialliset yhdisteet keskenään ja jakaa laitteen tuottama signaali aerosolissa olevien eri kemiallisten yhdisteiden kesken (Allan ym. 2004). Fragmentaatiotaulukon avulla voidaan muodostaa muunnosmatriiseja, joista massapitoisuudet on laskettavissa. Taulukossa massaluvut on esitetty riveillä ja niihin liittyvät yhdisteet sarakkeissa. Taulukon periaatteena on jakaa AMS:n tuottama signaali eri kemiallisten yhdisteiden suhteen. Massaspektrejä muodostettaessa käyttäjä voi valita ne ionifragmentit joiden yhdisteitä massaspektrissä halutaan esittää. Käyttäjä voi valita massaspektriin vaikkapa orgaanisten yhdisteiden ionifragmentit (Allan ym. 2004).

Taulukossa on esitetty eri yhdisteille niiden massaluvut, sekä se mistä yhdisteistä ne koostuvat Taulukossa sarakkeet on merkitty eri yhdistekohtaisesti; mikäli kyseessä on vaikka CO₂⁺, niin merkintä taulukossa on *[frag_CO2]*. Riveille on puolestaan merkitty massaluvut väliltä 1–300 m/z (Allan ym. 2004). Fragmentaatiotaulukon avulla muodostetaan lopullinen massaspektri, mittalaitteen tuottamista eri intensiteetin omaavista ionifragmenteista. Fragmentaatiotaulukko siis muuntaa mitatun datan muotoon, josta eri yhdisteet voidaan lukea ymmärrettävässä muodossa. Massaluvun 15 signaali on esimerkiksi tulkittavissa ilmassa esiintyväksi

hiukkasmuotoiseksi typen isotoopiksi tai ammoniumiksi ja hiukkasmaiseksi CH_3 :ksi. Tietoa, siitä miten SQUIREL tulkitsee suodatinnäytteestä peräisin olevan signaalin, käytetään hyväksi fragmentaatiotaulukkoa muokattaessa (Allan ym. 2004). Suodatinnäytteen avulla näytelinjasta poistetaan hiukkaset, jolloin voidaan määrittää taustahäiriön vaikutus. Taustahäiriö eliminoidaan ottamalla keskiarvoistettu massaspektri aikaväliltä jolloin suodatin on ollut näytteenottolinjassa. Täten saadaan laitteeseen sisään tuleva absoluuttinen hiukkaspitoisuus. Taulukon kertoimia muokataan, jotta kunkin massavaraussuhteen perusteella määritetylle massakonsentraatiolle löytyy vastaava kemiallinen yhdiste (Allan ym. 2004).

$$C_s = \frac{10^{12} MW_{NO_3}}{RIE_s IE_{NO_3} Q N_A} \sum_{all\ i} I_{s,i} \quad (4.1)$$

Aerosolimassaspektrometrin mittaamat signaalit voidaan muuntaa massakonsentraatioksi ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) käyttämällä kaavaa 4.1, jossa $I_{s,i}$ on havaittujen ionien määrä aikayksikköä kohden; MW_{NO_3} on nitraatin moolimassa, yleensä ammoniumnitraatin; RIE_s on yhdisteiden suhteellinen keräystehokkuus; IE_{NO_3} on nitraatin ionisaatiotehokkuus; Q on laitteeseen sisään tulevan virtauksen arvo; N_A on Avogadron vakio; kerroin 10^{12} on yhtälössä yksikkömuunnosten vuoksi (Jimenez ym. 2003).

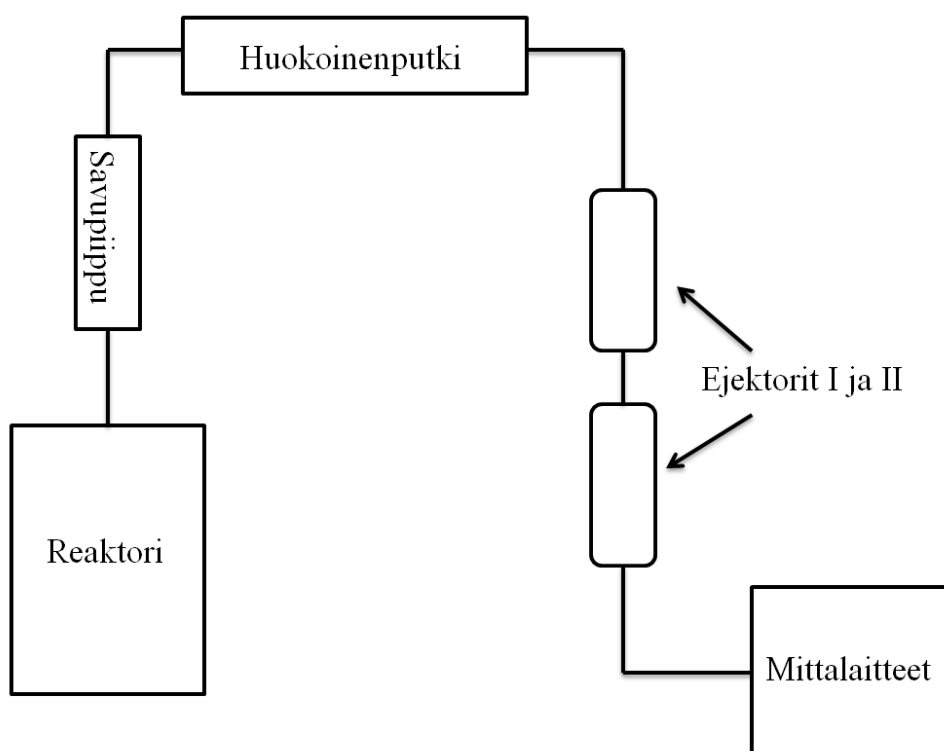
4.2 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET

Tämän Pro gradu -työn tarkoituksena oli selvittää aerosolimassaspektrometrin käyttöä biomassan poltossa muodostuvien aerosolien analysoinnissa. Tässä työssä AMS:ä käytettiin suoraan päästölähteestä tulevan palamisaerosolin analysointiin, kun aiemmissa tutkimuksissa laitetta on käytetty lähinnä suoraan ilmasta mitattavien päästöjen analysointiin. Työssä kiinnitettiin erityistä huomioita palamisen olosuhteiden aiheuttamiin muutoksiin, päästöjen koostumuksessa. Pro Gradu -työn tavoitteena oli selvittää AMS:n käytön mahdollisuuksia pienhiukkaspäästöjen analysoinnissa, kun mittaus suoritetaan suoraan päästölähteestä. Mittalaitteella kyetään saamaan yksityiskohtaista tietoa päästöjen kemiallisesta koostumuksesta. AMS:n avulla päästöjen koostumusta voidaan tarkkailla mittauksen aikana, jolloin muutoksiin palamisaerosolissa voidaan reagoida jo mittauksen aikana. Tätä kautta on

mahdollista muodostaa tarkempia arvioita palamisessa syntyvien päästöjen koostumuksesta ja vaikutuksista. Työssä pyrittiin lisäksi selvittämään mitä lisäarvoa AMS:n käyttö päästömittauksissa antaa kokonaisuuden kannalta verrattuna perinteisiin mittalaitteisiin.

5. MITTAUKSET JA MENETELMÄT

Mittaukset suoritettiin Itä-Suomen yliopiston Kuopion kampuksen pienhiukkas- ja aerosolitekniikan laboratoriossa. Mittaukset olivat osa laajaa, kansainvälistä BioHealth tutkimushanketta. Mittauksissa selvitettiin erilaisista palamisolosuhteista syntyneiden päästöjen fysikaalista (hiukkaskoko, lukumäärä- ja massapitoisuus, morfologia) ja kemiallista koostumusta ja haitallisuutta (toksisuus). Päästölähteenä käytettiin jatkuvatoimista polttoreaktoria, jossa poltettiin mahdollisimman tasalaatuista haketta. Mittausten yhteydessä dataa kerättiin myös useilla muilla mittalaitteilla sekä suodatinkeräyksin. Suodatin keräykset suoritettiin ensimmäisen ejektori jälkeen. Mittauksia tehtiin kolmesta erilaisesta palamisolosuhteesta, jotka olivat huonon-, keskikertaisen- ja hyvän polton olosuhteet. Eri palamisolosuhteiden mittaukset kestivät 1–4 päivää. Erityisesti mielenkiinnon kohteena on selvittää, kuinka paljon polttotavat vaikuttivat syntyvien päästöjen kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Mittausasetelma on esitetty karkeasti kuvassa 5.1



Kuva 5.1: Skemaattinen kuvaus käytetystä mittausjärjestelystä

5.1 AEROSOLIMASSASPEKTROMETRIN KÄYTTÖ MITTAUKSISSA

Tämän työn yhteydessä suoritetuissa mittauksissa AMS:ä käytettiin polttoreaktorissa syntyvien palamistuotteiden tarkempaan kemialliseen analysointiin. Mittauslaitteisto sijaitsi mittauslinjan loppupäässä ja laitteelle tulevaa näytevirta laimennettiin ennen laitteistoa. AMS oli sijoitettu tarkoituksella mittauslinjan loppuun, koska AMS on erittäin herkkä pienillekin pitoisuuksille ja näin pyrittiin ehkäisemään mittalaitteen tarpeeton likaantuminen mittausten aikana. Mittausten kuluessa näytelinjaa muutettiin siten, että alun perin näytelinjassa ollut neulaventtiili poistettiin. Neulaventtiili asennettiin mittauslinjaan, koska ennen mittausten aloittamista oletettiin, että AMS saattaa vaatia oman laimennuksen. Neulaventtiili kuitenkin rajoitti näytteen kulkua ja AMS:lla mitatut pitoisuudet eivät olleet niin korkeita kun alun perin odotettiin. Lisäksi samaan näytelinjaan kytkettiin SMPS-mittalaite, joka aiheutti absoluuttisen pitoisuuden muutoksen. SMPS:n aiheuttama imu mittauslinjassa lisäsi myös AMS:lla havaitun näytteen määrää, joten kokonaismäärä saattoi hieman nousta SMPS:n kytkemisen jälkeen. Toisaalta virtauksen kasvu mittauslinjassa saattoi lisätä myös mittauslinjassa tapahtuvia häviöitä, joten muutoksen kokonaisvaikutusta on vaikea arvioida täsmällisesti.

Massakalibrointi

Massakalibroinnissa on kyse hyvin tunnetun yhdisteen, ammoniumnitraatin (NH_4NO_3), ionisaatiotehokkuuden määrittämisestä. Ionisaatiotehokkuudella tarkoitetaan massaspektrometrillä havaittujen ionien ja höyrystyneiden ionien suhdelukua. Ammoniumnitraattia käytetään sen ominaisuuksia takia, sillä sen tiheys, muoto ja ionisaatiotehokkuus tunnetaan hyvin. Lisäksi ammoniumnitraattista ei muodostu jäämiä mittalaitteeseen, jotka voisivat vaikuttaa kalibroinnin jälkeisiin mittauksiin (Aerodyne Research Inc. 2002). AMS:n toiminta pohjautuu laitteen kykyyn havainnoida ammoniumnitraattia ja tämän havainnointikyvyn vertaamiseen CPC:llä saatuihin arvoihin. Kalibroinnin avulla pystytään määrittämään havaittujen ionien lukumäärä, kun tiedetään laitteeseen sisään mennyt massa. Ionisaatiotehokkuus saadaan määritettyä käyttämällä BFSP-moodia, jolloin laitteeseen johdetaan sisään ammoniumnitraattia sopivalla konsentraatiolla. AMS:lla kerätään dataa noin sadasta hiukkasesta ja tämän pohjalta voidaan laskea ionisaatiotehokkuus. Molekyylistä muodostuneiden ionien kokonaislukumäärä voidaan määrittää, kun tiedetään ionien intensiteettien summa kaikista molekyylin fragmentista (Aerodyne Research Inc. 2010). Mikäli tarkka fragmentaation aste tietylle fragmentille on

tiedossa, voidaan molekyylistä syntyvien ionien kokonaislukumäärä esittää pirstoutuneiden ionien intensiteetin ja fragmentaation suhteen käänteislukuna (McLafferty & Turecek 1993). Saatua ammoniumnitraatin ionisaatiotehokkuutta tarvitaan kun lasketaan eri yhdisteiden massapitoisuuksia. Aerosolimassaspektrometrin IE:n määrittäminen perustuu ionisaatiotehokkuuden lineaarisuuteen. Suuremmilla molekyyileillä on suurempi ionisaatiotehokkuus kuin pienillä molekyyileillä, joten ionisaatiotehokkuus on suoraan verrannollinen molekyylin kokoon. Ionisaatiotehokkuus on tosin lineaarinen vain yksittäisen yhdisteen kohdalla, tämän vuoksi ionisaatiotehokkuuden määrittämiseen tarvitaan myös suhteellinen ionisaatiotehokkuus (RIE) (kaava 4.2). Ionisaatiotehokkuutta määritettäessä käytetään hyväksi suhteellista ionisaatiotehokkuutta (Allan ym. 2004, Canagaratna ym. 2007).

Massakalibroinnissa ammoniumnitraattiliuos syötetään pirsrottimen avulla näytelinjaan. Syötettyä aerosolia voidaan laimentaa pirsrottimen jälkeen suodattimen ja neulaventtiilin avulla. Näyteaerosoli varataan sähköisesti käyttämällä neutralisoijaa ja hiukkaset kulkevat DMA:lle (Differential Mobility Analyzer). DMA:n jälkeen näytelinjassa on vain negatiivisesti varattuja hiukkasia. Kalibroinnissa käytettävien hiukkasten kokoluokka valitaan DMA:lla, yleensä hiukkaskokona käytetään halkaisijaltaan 300–350 nm:n hiukkasia. Kun kokoluokka on määritetty, näyte johdetaan CPC:lle (Condensation Particle Counter) ja CPC:n mittaamaa arvoa käytetään AMS:n havaitsemistehokkuuden vertailuun. AMS havaitsee noin 50–90 % CPC:n havaitsemista hiukkasista. AMS:n havaitsemistehokkuuteen vaikuttaa voimakkaasti kalibroitiasetelma, ammoniumnitraatin konsentraatio, AMS:n toimivuus sekä hiukkasten koko. Yleisesti ottaen hiukkaskoon kasvaessa AMS:n hiukkasten havaitsemistehokkuus verrattuna CPC:en pienenee. Teoriassa havaitsemistehokkuus kokovälille ~60–500 nm on 100 %, mutta 500 nm:n jälkeen havaitsemistehokkuus selkeästi huononee (Jayne ym., 2000). Lopuksi näyte syötetään AMS:lle jolloin ionisaatiotehokkuus ammoniumnitraatille määritetään. BFSP-moodi on erityinen versio PToF-moodista, jossa katkojan sykli tallennetaan ja siirretään tietokoneen muistiin. Kun data on siirretty tietokoneen muistiin, se voidaan käsitellä siten, että käyttäjä määrittää kynnysarvot (m/z) yksittäisille hiukkasille tai hiukkaskombinaatioille. Näin voidaan tunnistaa eri hiukkaskokonaisuuksia ja näistä voidaan koostaa täysiä spektrejä (DeCarlo ym. 2006). Kalibroinnilla pystytään määrittämään aiemman ja mitatun ionisaatiotehokkuuden ero. Ionisaatiotehokkuuksien suhteen tulisi olla lähellä yhtä jotta kalibrointi olisi onnistunut (Jayne ym., 2000).

Virtauskalibrointi

Virtauskalibrointi suoritetaan aina mittauskampanjan alkaessa, tällä pyritään eliminoimaan ulkoisten olosuhteiden muutosten vaikutus tuloksiin. Esimerkiksi ulkoilman paineen muutos voi vaikuttaa tuloksiin jos kalibrointia ei suoriteta uudessa mittauspisteessä, lisäksi laitteen siirtäminen saattaa aiheuttaa fyysisiä muutoksia laitteessa. Virtauskalibrointi voidaan suorittaa myös mittauskampanjan päättyessä, mikäli halutaan varmistua laitteen tasaisesta toimivuudesta koko mittauksen ajalta. Virtauskalibroinnin ideana on selvittää täsmällinen laitteeseen sisään menevän virtauksen arvo. AMS:n sisään menneen virtauksen arvo on ulkoilman paineen ja laitteen sisäisen paineen välinen suhdeluku. Virtausmittarilla tarkkaillaan sisään menevän virtauksen painetta, tällöin kalibroinnin avulla voidaan määrittää laitteeseen sisään menevän virtauksen määrä. Aerodynaamisen linssin paineen ja virtauksen välillä on suhde, joka pohjautuu Poiseuillen-virtausteoriaan, jossa tilavuusvirran ja kaasun viskositeetille saadaan yhteys virtauksen ollessa laminaaria. Tässä tapauksessa laminaarinen virtaus tapahtuu aerodynaamisen linssin alueella (Aerodyne Research Inc., 2010).

Virtaus AMS:n sisään pysyy vakiona kriittisen aukon avulla, joka sijaitsee ennen aerodynaamista linssiä (kuva 4.1). Paine-eron tasoittuessa kriittisen aukon kohdalla virtausolosuhteet muuttuvat siten, että virtaus on vakio. Vakiovirtauksen nopeuden määrittää kriittisen aukon koko. AMS:iin sisään menevän virtauksen arvo määritetään mittaamalla, aerodynaamisen linssin ja kriittisen aukon välinen paine (Kuva 4.1). Virtaus-kalibroinnissa, kriittisen aukon läpikulkevaa virtausta sisään laitteeseen rajoitetaan neulaventtiilillä, jolloin sisään menevän virtauksen paine voidaan määrittää eri virtausten arvoilla. Kalibroinnin aikana vallinneet olosuhteet, kuten paine ja lämpötila on kirjattava muistiin, jotta eri olosuhteissa tehdyt mittaukset voidaan muuntaa vertailukelpoisiksi toisensa kanssa (Aerodyne Research Inc., 2010).

Kokokalibrointi

Kokokalibrointi suoritetaan yleensä mittausjakson alussa. Kokokalibroinnissa käytetään hyväksi hiukkasia joiden ominaisuudet tiedetään tarkasti, kuten polystyreenilateksipalloja (PSL), joiden koko ja tiheys ovat miltei vakioita. PSL:n ominaisuuksista johtuen uunin lämpötilan pitää olla vähintään 800 °C, jotta varmistetaan tarpeeksi nopea hiukkasten höyrystyminen. Kalibroinnin suoritetaan myös DMA-kokoluokitelluille ammoniumnitraattihiukkasille. Kalib-

roinneista saatuja tuloksia verrataan toisiinsa ja täten saadaan yhteys hiukkasten kokojen välille käyttämällä kaavaa 5.1 (Allan J. D., 2004).

$$v_p = \frac{L_c}{t_p} = \frac{v_g - v_l}{1 + \left(\frac{D_{va}}{D^*}\right)^b} + v_l \quad 5.1$$

jossa v_p on hiukkasten nopeus AMS:ssa, L_c on kammion pituus, t_p on lentoaika, v_g on kaasun nopeus sen tullessa ulos kriittisestä aukosta, v_l kaasun nopeus aerodynamisessa linssissä, D_{va} hiukkasten aerodynaaminen halkaisija ja D^* sekä b kalibroimisvakioita. Vertaamalla tiedettyjen halkaisijoiden kokoa kalibroinnissa saatuun voidaan arvioida mittalaitteen toimivuutta (Allan J.D.,2004; Jayne J. ym., 2000).

5.2 DATAN KÄSITTELY

Tässä työssä käsiteltyt mittaustulokset ovat mitattu käyttäen laitteen MS-moodia. Mittaustulosten analysointi suoritettiin IGOR-ohjelmistolla, jossa analyysit suoritettiin ohjelmaan saatavalla SQUIRREL-lisäosalla. IGOR-ohjelmistosta käytettiin pro 6.2 versiota, joka on tieteelliseen data-analyysiin, numeeriseen laskentaan, datan havainnollistamiseen ja ohjelmointiin tarkoitettu ohjelmisto. SQUIRREL-lisäosasta käytettiin versiota 1.48. Ohjelmiston ja lisäosan avulla AMS:n tuottamasta raakadatasta kyetään tuottamaan mm. kokojakaumakuvaajia sekä massaspektrejä. Lisäosan ja ohjelman avulla mittausdatalle tehdään korjauksia ja lasketaan tarkat massapitoisuudet halutuille yhdisteille.

Ohjelma muodostaa siihen syötetystä raakadatasta diagnostiikka kuvaajan, josta nähdään laitteen toimintaan vaikuttavien muuttujien muutokset mittausajan funktiona. Kuvaajasta nähdään virtauksen, AB:n, ionisaatiotehokkuuden, höyrystimen bias-jännitteen, MCP:n jännitteen, ionisaatiotehokkuuden, suhteellisen toimintatehokkuuden. Mikäli etukäteen tiedetään ajanjaksot jolloin laite ei ole mitannut oikein, tai tässä vaiheessa havaitaan ajanjakso jossa mittausdata ei ole kelvollista, niin nuo ajanjaksot voidaan eristää käsiteltävästä datasta. Tämän jälkeen mittausdatalle tehdään korjaukset kalibrointien perusteella. Kalibroinneista saadut parametrit lisätään analyysiin, jolloin IE-kalibroinnin avulla AirBeam saadaan tasoitettua koko mittausjaksolta. Kokokalibroinnin arvoja käytetään kokojakaumien ja

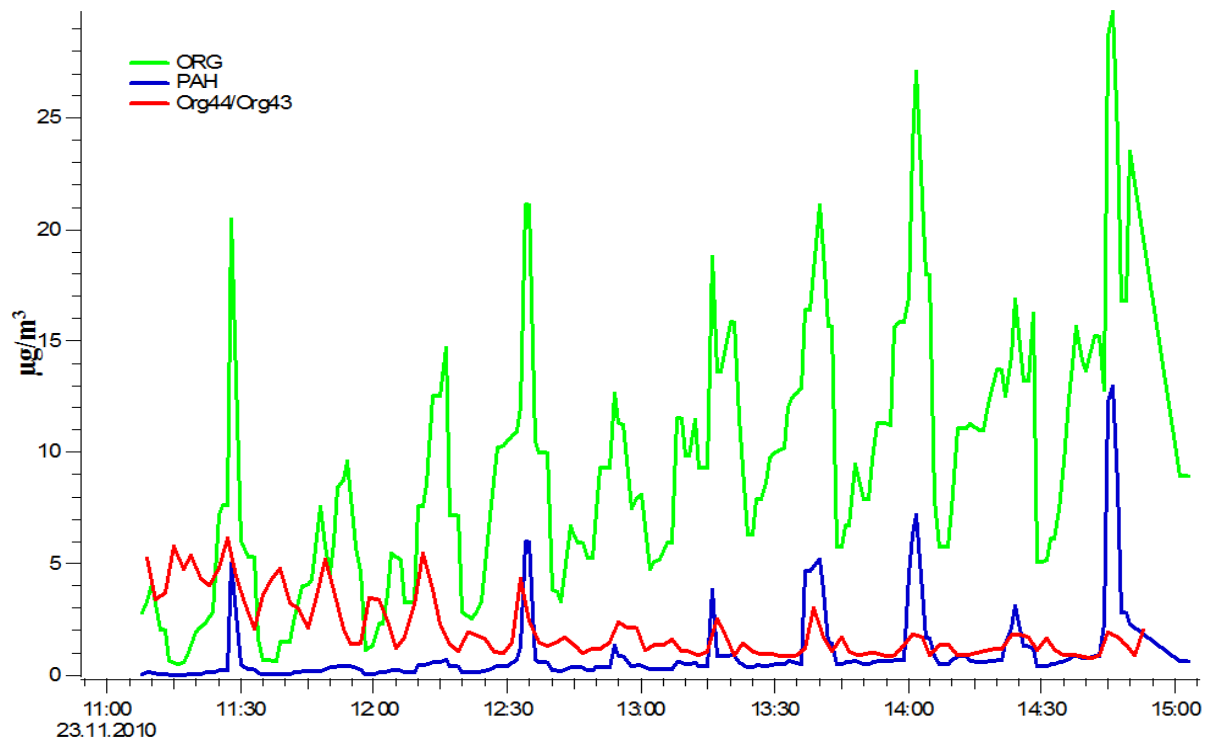
mittaustapahtumien synkronointiin. Lisäksi tehdään fragmentaatiotaulukon kertoimien korjaukset ja virtauskalibroinnista saatu arvo annetaan analysointiohjelmistolle. Seuraavissa kappaleissa on nämä toimenpiteet käyty pääperiaatteiltaan lävitse.

Ennen fragmentaatiotaulukon kertoimien korjauksia on suoritettava AirBeam korjaus. Airbeam korjauksella pyritään kompensoimaan AB:n tason laskua, joka johtuu monistajan vahvistuksen alenemisesta mittauksen kuluessa. Täten monistajan kulumisesta johtuva muutos datassa korjataan käyttäen hyväksi referenssijaksoa, jonka avulla arvojen muutokset voidaan tasata. Referenssijaksona käytetään yleensä sellaista mittausjaksoa jossa signaalit ovat mahdollisimman stabiileja, esimerkiksi ajanjakso heti IE-kalibroinnin jälkeen.

Kertoimien korjauksia ei voi suorittaa suoraviivaisesti vaan, jo korjattua kerrointa voidaan joutua muokkaamaan uudelleen, koska toisen kertoimen muuttaminen saattaa vaikuttaa kokonaisuuteen. SQUIRREL:n avulla kyetään muodostamaan analyysikuvaajat, jotka toimivat perusteena korjausten tekemiselle. Muokkaamalla fragmentaatiotaulukon termin *frag_CO2[44]* kerrointa pyritään orgaanisten massalukujen 44 ja 43 suhde saamaan sellaiseksi, että niiden muodostaman pistejoukon arvot olisivat pääsääntöisesti positiivisia. Massaluku 44 edustaa muun muassa orgaanista ionifragmenttia $\text{CO}_2^+:\text{aa}$, joten sen suhdelukua muuttamalla saadaan haluttu korjaus aikaiseksi. Yleensä muokattava kerroin on ilman ja CO_2 :n suhde, joka oletusarvoisesti asetettu arvoon 0,00037. Korjaus voidaan myös tehdä muokkaamalla CO_2 :lle kirjallisuudessa annettua suhteellisen ionisaatiotehokkuuden kerrointa (RIE 1,36). Tässä tapauksessa korjaus suoritettiin muokkaamalla RIE:n arvoa. Lisäksi korjataan orgaanisen massaluvun 44:n suhdetta orgaanisiin siten, että havaintopisteet ovat positiivisia. Termin kohdalla *frag_air[29]* pyritään niin ikään saamaan orgaanisten massalukujen 44 ja 29 suhdetta kuvaava pistejoukko positiiviseksi. Korjaustermin arvo liikkuu yleensä lähellä yhtä, tässä pistejoukon saatiin asettumaan origosta alkavaksi käyttämällä kerrointa 0,7. Mittausdataa analysoimalla havaittiin, että termin *frag_air[15]* kerrointa ei ollut syytä muokata, sillä massalukujen 44 ja 15 suhdetta kuvaava pistejoukko asettui koordinaatistoon odotetusti. Kertoimen muokkaus suoritettiin myös termin *frag_O16[16]* tapauksessa. Kertoimeksi asetettiin 1,3 jolloin termin perusteella muodostetun kuvaajan pisteet saatiin positiivisiksi.

6. TULOKSET

Työn pääpainopiste oli mitattujen tulosten analysoinnissa. Analysointi suoritettiin Igor Pro-ohjelmistolla ja siihen saatavalla SQUIRREL-lisäosalla. Hyvän polton päivinä tehdyistä kokeista AMS:lla havaittavia päästöjä ei juuri muodostunut. Pitoisuudet olivat niin pieniä, että niiden jatkokäsittelystä ei olisi ollut saatavissa lisäinformaatiota. Muilta mittalaitteilta saadun datan perusteella hyvässä poltossa muodostuneiden hiukkasten kokoluokka oli alle 40 nm:a, kun AMS:n havaitsemien hiukkasten alarajakoko on noin 40 nm:n tuntumassa. Keskikertaisen polton päivistä löytyi myös ajanjaksoja, joissa muodostuneet hiukkaset olivat pienempiä kuin mitä AMS kykeni havaitsemaan. Täten myös keskimääräisen polton osalta saadut tulokset olivat vain osittain käyttökelpoisia jatkoanalyysin kannalta. Tuloksissa keskityttiinkin tarkastelemaan soveltuvien osien keskimääräisen polton sekä huonon polton päästöjä, niiltä ajanjaksoilta jona mitattu data oli laadultaan riittävää. Päästöjen analysointi painotettiin kuuteen eri yhdisteryhmään, jotka olivat: orgaaninen aines (Org), PAH-yhdisteet, SO₄, NO₃, NH₄ sekä klooriyhdisteet (Chl).



Kuva 6.1 Vertailukuvaaja, johon koottu orgaanisten massalukujen 44 ja 43 suhde, joka kuvaa hapettuneisuutta, sekä PAH-yhdisteiden ja orgaanisen pitoisuudet huonon polton päivästä, yhden minuutin aikaresoluutiolla.

Keskinkertaisilla poltto-olosuhteilla AMS:lla havaittujen PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat melko alhaisia. Palamisolosuhteet olivat siis AMS:lla tehtyjen havaintojen mukaan keskinkertaisen polton kohdalla suhteellisen hyvät, joten PAH-yhdisteiden muodostuminen oli vähäistä. Orgaanista ainesta muodostui keskinkertaisessa poltossa havaittavia määriä, mutta pitoisuudet olivat melko matalia, maksimissaan noin $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tähän tosin saattoi osaltaan vaikuttaa häviöt näytelinjassa. Nitraatin (NO_3), kloorin ja NH_4 :n pitoisuudet olivat keskinkertaisen polton tapauksessa erittäin alhaisia ($<0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Sulfaattipitoisuudet olivat hieman korkeampia, mittausajankohdasta ja testistä riippuen, niiden noustessa noin $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tuntumaan. Sulfaattipitoisuuksien nousussa on havaittavissa selkeä trendi ennen mittauspäivää jolloin sulfaatin pitoisuus oli erittäin korkea. On mahdollista, että sulfaattipitoisuuden kohoamiseen on voinut vaikuttaa esimerkiksi vuoto mittauslinjassa. Mittauslinjan vuoto selittäisi osaltaan poikkeavan korkeaa sulfaattipitoisuutta. Biomassan ja erityisesti puubiomassan palaessa voi kuitenkin muodostua huomattavia määriä kaliumsulfaattia (K_2SO_4) (Sippula ym. 2007). Täten on mahdollista, että sulfaattia on havaittavia pitoisuuksia, mittauslinjan vuodosta huolimatta.

Huonon polton testeissä tulokset olivat selkeämpiä. Esimerkiksi orgaanisten- ja PAH-yhdisteiden pitoisuuksien muutokset seurasivat selkeästi toisiaan (kuva 6.1). PAH-yhdisteitä muodostuu yleisesti orgaanisten yhdisteiden epätäydellisessä palamisessa. PAH-yhdisteiden määrään vaikuttaa voimakkaasti palamisen laatu. Kiinteää ainetta poltettaessa muodostuneet PAH-yhdisteet voivat olla peräisin muun muassa palamattomista primääripyrolyysin PAH-yhdisteistä, loppuun palamattomista polttoaineen sekundääripyrolyysissä muodostuneista palamistuotteista tai PAH-yhdisteistä jotka ovat muodostuneet palamisen aikana polttoaineen sisältämistä hiilivedyistä (Frenklach 1988). PAH-pitoisuus nousee kuvan 6.1 perusteella epätasaisin väliajoin. Pisteissä, joissa PAH-pitoisuus on koholla, myös orgaanisten arvot nousevat taustaa korkeammaksi sekä lisäksi myös hapettuneisuus kasvaa. Pitoisuuksien tämän kaltainen muuttuminen saattaa olla yhteydessä PAH-yhdisteiden muodostumiseen, sillä PAH-yhdisteiden muodostumiseen voi vaikuttaa palamattomat hiilivety-yhdisteet. PAH-yhdisteiden muodostumiseen saattaa vaikuttaa myös ympäröivän aerosolin vety- ja happipitoisuudet (Frenklach 1988). Muiden tarkasteltujen yhdisteiden pitoisuudet eivät kohonneet samassa suhteessa orgaanisen pitoisuuksien kanssa. Merkille pantavaa huonon polton pitoisuuksista oli klooriyhdisteiden pitoisuuden selkeä nouseminen, verrattuna sulfaatti-, nitraatti-, ja ammoniumyhdisteiden pitoisuuksiin.

Polttotapojen kokojakaumia vertailtaessa havaittiin, että huonon ja keskinkertaisen polton osalta kokojakaumien muodot olivat hyvin samankaltaisia. Keskinkertaisen poltossa kokojakaumat muodostuivat hieman leveämmiksi kuin huonon polton tapauksessa. Hyvän polttotavan päiviltä kokojakaumista ei voitu tehdä johtopäätöksiä, sillä, kuten jo aiemmin todettiin, muodostuneet hiukkaset olivat pienempiä kuin AMS:n mittausvälin alaraja. Vertailtaessa keskinkertaisen polton ja huonon polton kokojakaumia havaittiin kokojakaumissa selkeitä eroavaisuuksia. Orgaanisten yhdisteiden osalta jakauman huippu sijaitsi polttotavasta riippumatta noin 0,15 μm :n kohdalla. Mittauspäivien, joina oli käytössä yhden minuutin aikaresoluutio, kokojakaumia tarkasteltiin niiden ajanjaksojen osalta jolloin PAH-pitoisuus oli selkeästi kohonnut. Tarkastelu suoritettiin orgaanisten yhdisteiden ja sulfaattien osalta, jolloin voitiin arvioida näiden yhdisteiden vaikutuksia jakauman muodostumiseen. Kuvassa 6.6 esiintyvät PAH-pitoisuuden kohoamiset olivat muun muassa tarkastelun kohteena. Kokojakaumien muotoa analysoitaessa ilmeni, että sulfaattien pitoisuuksien nousu aiheutti orgaanisen kokojakauman pitoisuuksien hienoista nousua erityisesti suurempien hiukkasten (0,5–0,7 μm) osalta. Muutamassa analysoidussa pisteessä oli jakaumassa havaittavissa kaksi huippua. Huipuista toinen noin 0,1–0,2 μm :n kohdalla ja matalampi huippu noin 0,6–0,7 μm :n kohdalla.

Taulukko 6.1 Keskikertaisen ja huonon polton päivien prosentuaaliset pitoisuudet yhdisteittäin, sekä keskiarvot ja keskivirheet.

	Pvm.	NO ₃ (%)	SO ₄ (%)	Org. (%)	Chl (%)	PAH(%)
Keskinkertainen poltto	10.11.	1,1	12,6	82,5	3,7	0,8
	11.11.	1,1	9	83,8	4,4	1,8
	12.11.	1,4	14,6	76,5	6,8	0,7
	15.11.	1,2	18,9	75,1	5	0,7
	18.11.	1,5	2,6	82,9	5,8	7,2
Huono poltto	19.11.	0,9	1,5	69,9	4	24,2
	23.11.	2	1,8	81,1	6,6	8,5
Keskiarvo						
keskinkertainen poltto		1,26	11,54	80,16	5,14	2,24
Keskivirhe						
keskinkertainen poltto		0,08	2,75	1,81	0,54	1,26
Keskiarvo huono poltto						
keskiarvo huono poltto		1,45	1,65	75,5	5,3	16,35
Keskivirhe huono poltto						
keskivirhe huono poltto		0,35	0,09	3,54	0,82	4,96

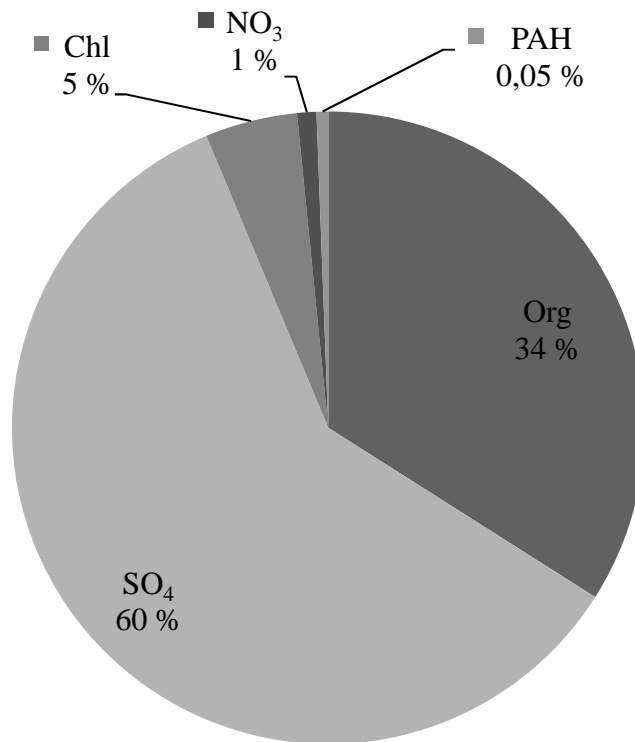
6.1 MASSASPEKTRIT

Arvioitaessa keskinkertaisen polton ja huonon polton massaspektrejä havaittiin samojen massapiikkien nousevan spektristä esiin molemmilla polttotavoilla. Selkeimmin erottuvia massapiikkejä molemmissa tapauksissa olivat 28, 40, 43, 44, 77. Järjestysluvultaan pienimmät piikit edustavat pääosin palamattomia hiilivety-yhdisteitä. Massapiikin 44 perusteella voidaan määrittää palamisaerosolin hapettuneisuus. Hapettuneisuusasteen oletetaan olevan alhainen, koska kokeet suoritettiin suoraan päästölähteestä. Piikistä 44 voidaan havaita ionifragmentin CO_2^+ pitoisuudet. Massapiikkien 44 ja 43 suhteesta kyetään puolestaan arvioimaan hapettuneisuutta. Piikin 77, voidaan olettaa edustavan aromaattisia hiilivetyjä ja näin ollen se indikoi osaltaan PAH-yhdisteiden olemassa olosta (Dall'Osto ym. 2005). Yleisesti, levoglukosaaniin liittyvinä pidetyt massapiikit 60, 73 ja 137 olivat näissä mittauksissa melko pieniä. Tämä saattaa selittyä sillä, että aerosolin ikääntyminen ilmakehässä vaikuttaa pitoisuuksiin, jota tässä mittauksessa ei tapahtunut, kun mittaus suoritettiin suoraan päästölähteestä (Alfarra ym., 2007). Lisäksi massaspektreistä nousi esiin piikki 141, jolle ei löytynyt mitään suoranaista selkeää syytä. Taulukon arvoista on poistettu mittauspäivä, jona sulfaattipitoisuus oli poikkeuksellisen korkea. Sulfaattipitoisuus oli tuona mittauspäivänä moninkertainen verrattuna muihin huonon polton mittauspäiviin. Korkean sulfaattipitoisuuden aiheuttajasta ei ole varmuutta. Kyseisen mittauspäivän prosentuaaliset osuudet on esitetty kuvassa 6.2. Analyysistä tämän mittauspäivän tulokset rajattiin pois. Massaspektrien prosentuaaliset osuudet on koottu taulukkoon 6.1, johon liittyvät massaspektrit on esitetty liitteessä yksi.

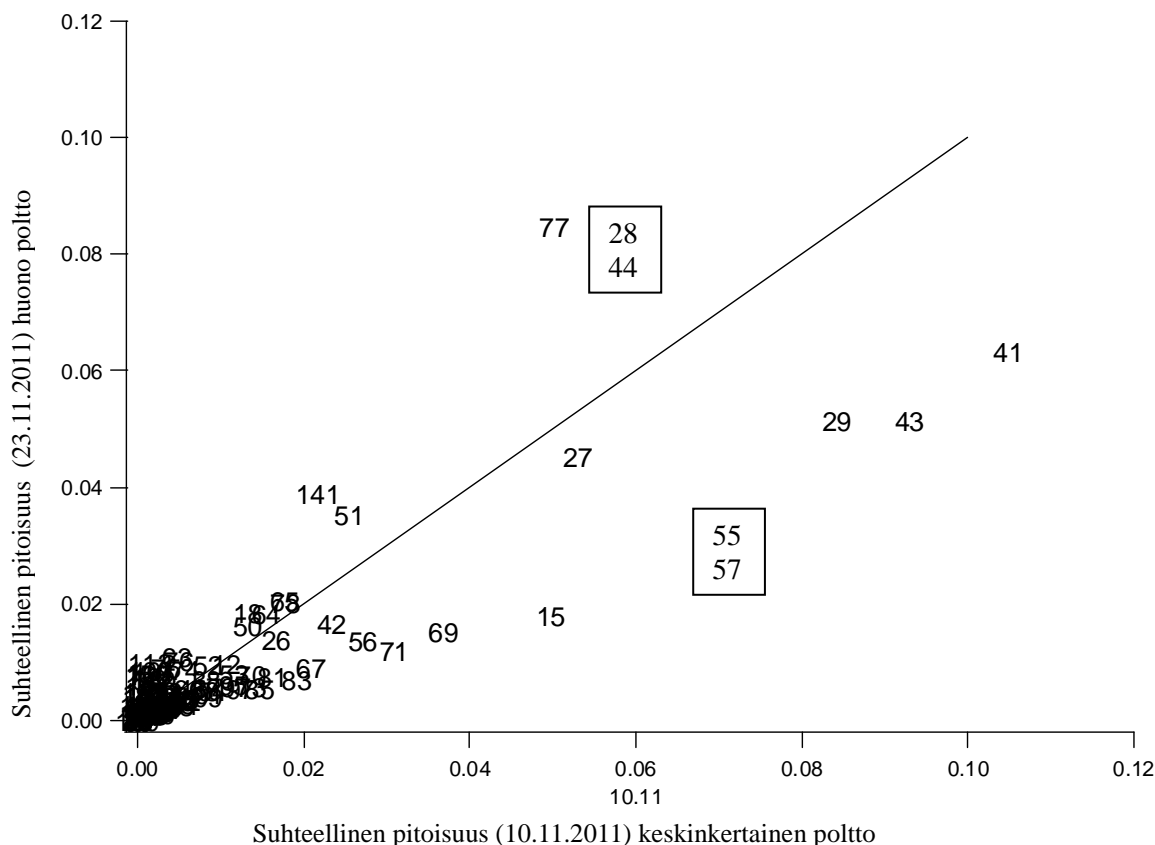
6.2 MASSAPIIKKIEN VERTAILU ERI POLTTOTAPOJEN VÄLILLÄ

Massapiikkien painottumisessa oli kokeiden välillä jonkin verran eroa. Edellä mainittuja selkeästi erottuvia piikkejä keskimääräisesti tarkasteltuna huomattiin, että piikit ovat säännönmukaisesti korkeampia keskinkertaisen polton testeistä saaduissa massaspektreissä. Eri päiviltä saatuja dataa vertailemalla huomattiin, että samat massapiikit esiintyivät samalla puolella keskilinjaa riippumatta mitkä polttokokeet olivat analysoitavina (kuva 6.3). Massapiikkeihin, jotka löytyvät kuvasta 6.3 lähempää origoa, ei kiinnitetty suurta huomiota, sillä voimakkaasti erottuvat piikit ovat tulosten kannalta kiinnostavampia.

Kuvassa 6.4 on esitetty huonon (23.11) ja keskinkertaisen (10.12) polton massapiikit, eli kyseessä on sama tilanne kuin kuvassa 6.3. Kuvassa 6.4 mittausarvot on esitetty todellisina suhteellisina massapiikkeinä, jolloin piikkien jakautumista on helpompi tulkita vertaamalla kuvia toisiinsa. Kuvassa 6.3 massapiikit on kuvattu toistensa suhteen jolloin on helpompi hahmottaa mitkä piikit ovat muita huomattavasti voimakkaampia. Kuvassa 6.4 massapiikki 41 erottuu selkeästi sekä huonon- että keskinkertaisen polton massaspektreistä. Kuvan 6.3 perusteella havaitaan, että massapiikki on voimakkaampi keskinkertaisen polton päivänä kuin huonossa poltossa. Lisäksi tulkitsemalla kuvia huomataan, että keskinkertaisen polton voimakkaat massapiikit ovat keskimäärin korkeampia kuin huono polton päivien vastaavat.

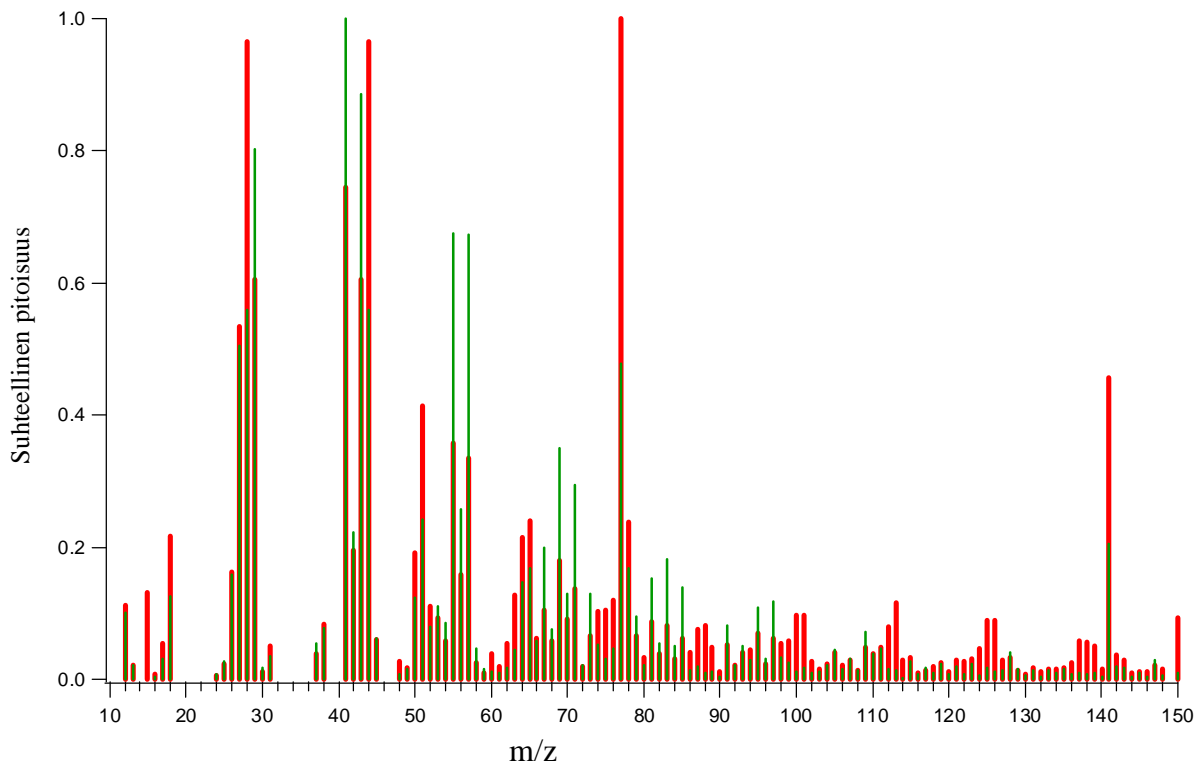


Kuva 6.2: Keskinkertaisen polton poikkeavan mittauspäivän (17.11) pitoisuudet yhdisteittäin, prosenttiosuuksina



Kuva 6.3: Vertailussa keskinkertaisen polton ja huonon polton massapiikit. Kehystetyt pisteet 28 ja 44 sekä 55 ja 57 sijaitsevat samassa pisteessä.

Vertailtaessa keskinkertaisen polttotavan ja huonon polttotavan aiheuttamia korkeimpia massapiikkejä havaittiin samojen piikkien nousevan esille kokeesta riippumatta. Kuvissa 6.3 ja 6.4 on esitetty keskimääräisen polton ja huono polton massapiikkien vertailu kahdelta mittauspäivältä (10.11.2010 ja 23.10.2010). Massaspektrit muodostettiin koko mittausjakson ajalta, tällä tavoin pyrittiin välttämään nopeiden vaihteluiden vaikutus massaspektreihin. Kuvaan 6.3 on lisätty 1:1 viiva, jonka avulla on helpompi hahmottaa, kummassa kokeessa tietty massapiikki on korkeampi. Massapiikit jotka nousivat voimakkaimmin esiin olivat: 15, 27, 28, 29, 41, 43, 44, 51, 55, 57, 69, 77 ja 141. Massapiikit 28 ja 44 ovat samassa pisteessä, sillä analysointiohjelma SQUIRREL:n fragmentaatiotaulukko laskee nämä massapiikit samojen kertoimien perusteella. Piikki 28 muodostuu N_2 :sta sekä CO :sta, koska AMS ei kykene erottamaan CO^+ :aa vahvasta N_2 :sta, laskee laite sen pitoisuuden CO_2 :n pitoisuuden perusteella. Näin ollen piikit 28 ja 44 ovat samansuuruiset. Mikäli piikeissä olisi huomattavaa eroavaisuutta, saattaisi se johtua piikissä 44 olevan muun yhdisteen kuin CO_2 :n korkea pitoisuus.



Kuva 6.4: Kuvan 6.3 suhteelliset massaspektrit huonon (punainen) ja keskinkertaisen (vihreä) polton päiviltä.

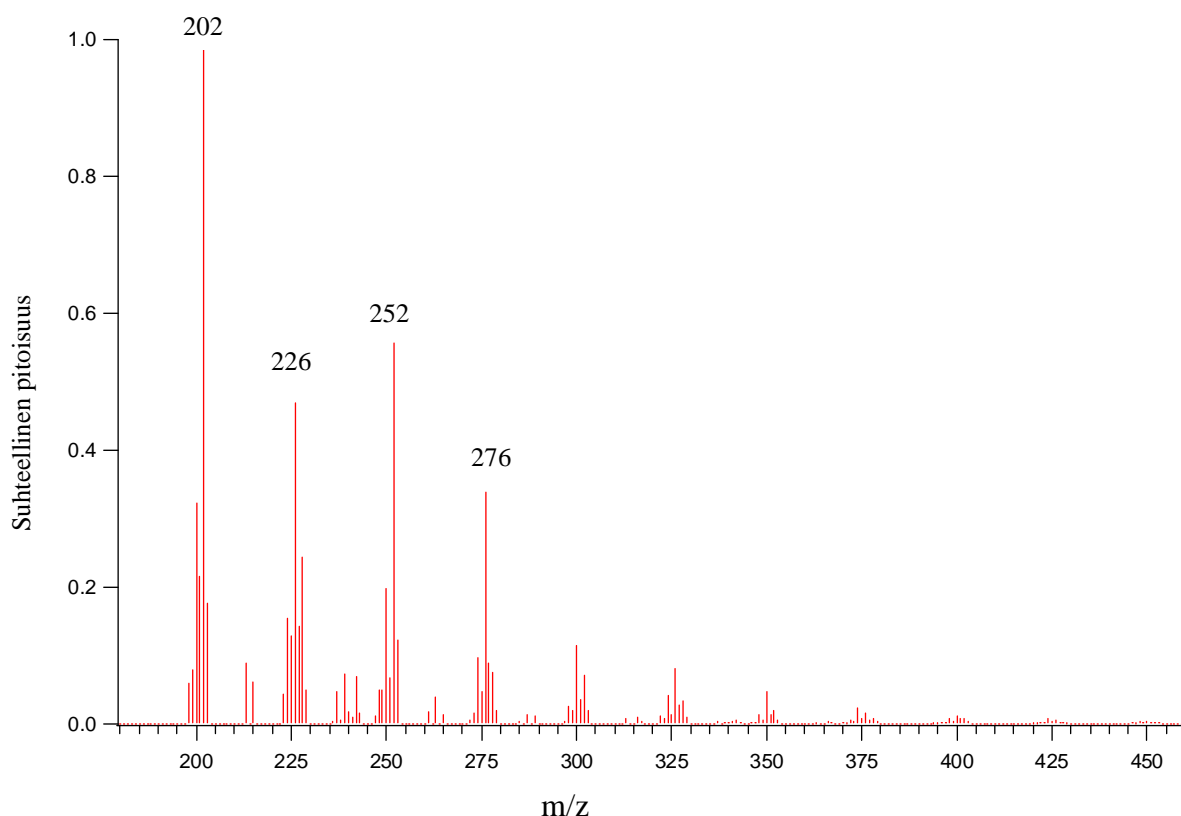
Kirjallisuudesta perusteella ilmasta mitatun biomassan polttoa edustavat levoglukosaanin massapiikit 60 m/z, 73 m/z, sekä 137 m/z. Kuvien 6.3 ja 6.4 perusteella ei kuitenkaan ole havaittavissa näitä piikkejä kovinkaan voimakkaina, sillä levoglukosaanin massapiikit ilmenevät kun palamiserosoli pääsee ikääntymään ilmakehässä. Tässä tapauksessa, kun päästö mitattiin suoraan päästölähteestä, aerosoli ei ehdi muuntua samoin kuin ilmakehämittauksissa, joten näitä massapiikkejä ei oletusarvoisesti havaita mitattaessa suoraan päästölähteestä (Alfarra ym., 2007; Adler ym., 2010). Massapiikki 44 m/z edustaa yleisesti hapettuneita orgaanisia yhdisteitä. Piikki on päällekkäin piikin 28 kanssa kuvassa 6.3, edellä selostettujen syiden takia. Massapiikki 44 oli suhteellisen korkea ja erottui selkeästi massaspektristä. Tarkasteltaessa kuvan 6.1 kuvaajaa voidaan havaita, että orgaaninen, PAH ja hapettuneisuus on noussut samalla ajanhetkellä. Lisäksi ionifragmentti CO_2^+ :n massapiikki on melko korkea, joka saattaa olla seurausta poltto-olosuhteiden muuttumisesta mittauksen aikana, piikkien muodostumiseen on voinut vaikuttaa myös happipitoisuuden vaihtelut häkäpiikkien aikana. Näin ollen on oletettavaa, että hapetusreaktiot vaikuttavat orgaanisten yhdisteiden muodostumiseen. Toisaalta myös polttokokeiden aikana ajoittain kohonnut häkäpitoisuus, saattaa aiheuttaa CO_2 -pitoisuuden kohoamista, sillä yleisesti CO:n hapettuessa muodostuu hiilidioksidia (van Loo S. & Koppejan J. 2008).

6.3 HAPETTUNEISUUDEN ARVIOINTI

Hapettuneisuutta arvioitiin orgaanisten yhdisteiden massapiikkien avulla. Massapiikkien 44 ja 43 suhdetta tarkastelemalla voidaan antaa arvio hapettumisasteesta. Yleisesti ottaen suhdeluvun ollessa pieni, orgaaniset yhdisteet eivät ole tällöin kovinkaan hapettuneita. Kuvassa 6.1 on esitetty huonon polton päiväältä hapettumisastekuvaaja vihreän käyrän avulla. Liitteessä 3 on lisäksi esitetty myös muiden analysoitujen polttopäivien hapettumisastekuvaajat. Huonossa poltossa hapettumisaste vaihtelee noin 20 minuutin sykleissä, joka johtuu osaltaan päästölähteenä olleen hakereaktorin toiminnasta. Hakereaktorissa tapahtuva polttoaineen, hakkeen, lisääminen palotilaan saa aikaan hapetusasteen merkittävän nousun, mikä näkyy CO_2 -pitoisuuden kasvuna. Palamisolosuhteiden muuttuminen mittauksen aikana selittää aika ajoin esiin nousevia korkeampia piikkejä. Häkäpitoisuuteen vaikutti siis ensisijaisesti mittauksissa käytetyn uunin toiminta. Hakereaktoriin syötettiin tasalaatuista hakepolttoainetta automatisoidusti. Hakkeen lisääminen polttotilaan tapahtui tasaisin aikavälein, jolloin palamisolosuhteet reaktorissa muuttuivat hetkellisesti. Häkäpitoisuuden nousua voidaan pitää indikaattorina epätäydelliselle palamiselle. Hyvän ja keskinkertaisen polttotavan kokeet suoritettiin viiden minuutin aikaresoluutiolla, näiden päivien osalta hapettuneisuuden arviointi on haastavampaa, sillä kuvaajissa piikit ja pohjat sekoittuvat voimakkaasti. Ainoastaan suurimmat hapettuneisuuden arvot nousevat esiin pidemmän viiden minuutin aikaresoluution päivinä. Yhden minuutin aikaresoluutiolla mitattiin ainoastaan mittausten loppuvaiheessa kahtena viimeisenä mittauspäivänä. Minuutin aikaresoluutiolla tehdyissä mittauksista (kuva 6.1) hapettuneisuudesta voidaan antaa tarkempia arvioita, muodostamalla massapiikkien 44 ja 43 välistä suhdetta kuvaava kuvaaja. Lisäksi kuvasta 6.4 voidaan havaita, että massapiikkien 44 ja 43 suhde muuttuu selkeästi polttotapojen välillä. Huonon polton tapauksessa massapiikki 44 on korkeampi kuin massapiikki 43. Keskinkertaisen polton tapauksessa tilanne on päinvastainen. Kaiken kaikkiaan hapettuneisuutta kuvaavien kuvaajien arvot nousevat hieman kun polttotapa huononee. Hapettuneisuuden kasvu lisää orgaanisten yhdisteiden hapettuneisuutta, tästä voi seurata muun muassa enemmän hapettuneiden yhdisteiden pienempi haihtuvuus (Jimenez ym. 2009) Näin ollen hapettuneisuuden muutoksilla saattaa olla välillistä vaikutusta syntyvän aerosolin koostumukseen.

6.4 PAH-YHDISTEIDEN PITOISUUDET

PAH-yhdisteiden pitoisuuksissa oli huomattavaa ero huonon ja keskinkertaisen polton välillä. Pitoisuudet PAH-yhdisteiden kohdalla olivat huonon polton päivinä likimain satakertaisia verrattuna keskinkertaisen polton päiviin. Käytetyt laimennuskertoimet huonon polton päivinä olivat noin puolet suurempia, kuin keksinkertaisen polton päivinä. Laimennussuhteen muutos ei kuitenkaan selitä näin suurta eroa PAH-pitoisuuksissa eri kokeiden välillä. Kokeissa mitatut pitoisuudet eri mittaussparametreille on esitetty liitteessä 2, johon on koottu prosentuaaliset osuudet mittauspäivien perusteella. PAH-yhdisteiden spektrejä ei tässä työssä tarkasteltu tarkemmin, mutta huonon polton päivien PAH-spektreistä voidaan todeta, että PAH-yhdisteiden aiheuttamien massapiikkien jakauman olevan samankaltainen sekä huonon, että keskinkertaisen polton kokeissa. Kuvassa 6.5 on esitetty PAH-yhdisteiden massaspektri huonon polton päivän osalta. Kuvasta voidaan havaita massapiikkiryhmien esiintyvän noin 25 amu:n välein. Massapiikit pienenevät voimakkaasti siirryttäessä suurempiin massavarausyksiköihin.



Kuva 6.5: PAH-yhdisteiden suhteellinen massaspektri väliltä 180–480, huonon polton päivältä (23.11)

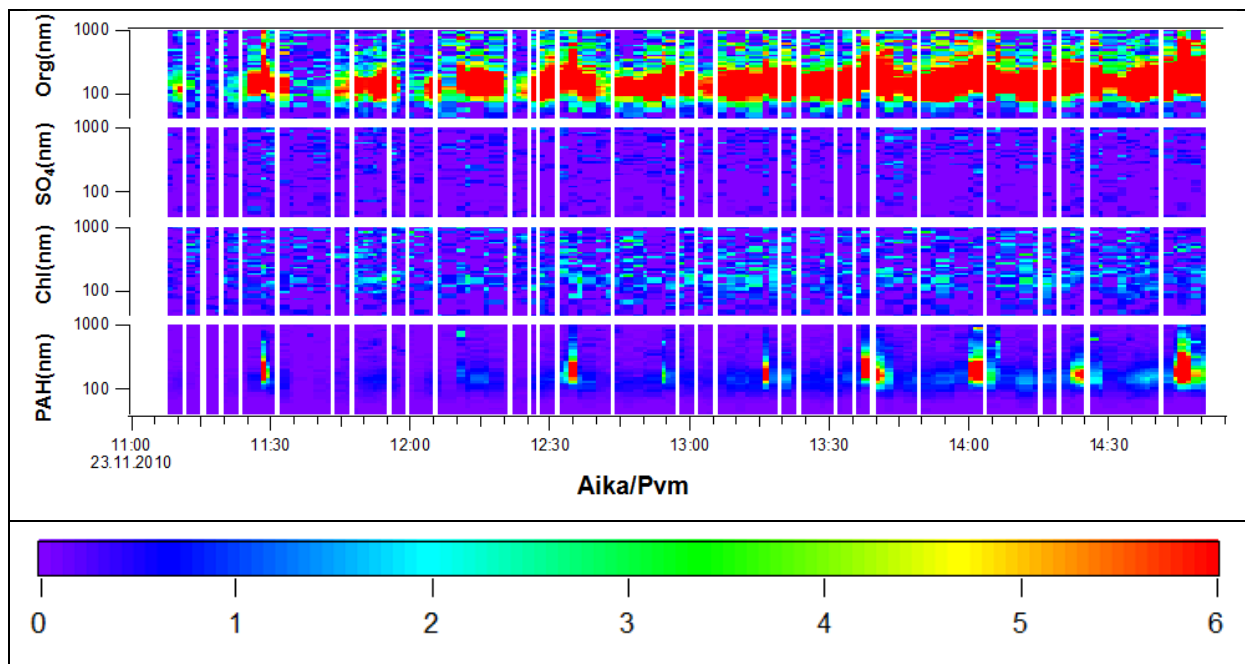
Vertailtaessa PAH-yhdisteiden massaspektrejä kirjallisuudesta löytyviin massaspektreihin, voidaan todeta, että samat massapiikit nousevat esiin. Kuvasta 6.5 voidaan nähdä, että erityisesti massapiikit 202, 226, 252 ja 276 erottuvat spektristä voimakkaimpina. Eräässä biomassan poltosta aiheutuvien päästöjen muuntumista käsittelevässä tutkimuksessa, käsiteltiin PAH-yhdisteiden spektrejä (Adler ym. 2010). Tuossa tutkimuksessa päästö oli tosin mitattu ilmakehästä, mutta siitä huolimatta samat massapiikit, lukuun ottamatta piikkiä 252, olivat voimakkaimpia analysoitaessa PAH-yhdisteiden massaspektrejä.

PAH-yhdisteitä näyttää muodostuvan samaan aikaan orgaanisten yhdisteiden kanssa tämä on havaittavissa sekä seuraavan kappaleen massakokojakaumakuvasta (kuva 6.6), että tarkasteltaessa aikasarjakuvaajia samalta ajanjaksolta. Lisäksi muodostuneiden hiukkasten kokoluokat vastasivat samaan aikaan muodostuneiden orgaanisten yhdisteiden kokoluokkia. Tarkasteltaessa PAH-yhdisteiden muodostumista hapettuneisuuden suhteen havaittiin, että hapettuneisuuden muutoksella oli vaikutusta PAH-yhdisteiden muodostumiseen huonon polton tapauksessa.

6.5 MASSAKOKOJAKAUMAT

Massakokojakaumia tarkasteluteltaessa keskityttiin huonon polton päiviltä saatuun dataan, jolloin käytössä oli yhden minuutin aikaresoluutio. Viiden minuutin aikaresoluutiolla ei ollut mahdollista saada yhtä tarkkaa kuvaa koetilanteesta, sillä muutokset ovat liian nopeita viiden minuutin aikaresoluutiolle. Viiden minuutin aikaresoluutiolla tehdyistä mittauksista kyettiin kuitenkin toteamaan muutosten nopeus. Muutosten nopeutta vertaamalla yhden minuutin resoluutiolla tehtyihin mittauksiin, voitiin todeta polttoprosessien olevan periaatteeltaan samankaltaisia. Kuvassa 6.6 on esitetty massakokojakaumat yhdelle huononpolton päivälle ajansuhteen neljän eri komponentin avulla: orgaanisilla, sulfaatti-, kloori- ja PAH-yhdisteillä. Pitoisuutta alla olevassa kuvaajassa on havainnollistettu väriskaalalla, josta voidaan havainnoida pitoisuutta kunakin hetkenä. Kuvaajasta voidaan havaita, että kloori- ja sulfaattiyhdisteiden pitoisuudet ovat melko alhaisia mittausjakson osalta. Sen sijaan orgaanisten- ja PAH-yhdisteiden osalta on havaittavissa huomattavasti korkeampia arvoja, erityisesti orgaanisten osalta massakokojakaumat näyttävät tasaisesti korkeita arvoja koko mittausjaksolta.

Vertailtaessa mittausjaksoa tarkemmin keskiarvo-kokojakaumien avulla havaittiin, että orgaanisten ja PAH-yhdisteiden massakokojakaumakuvaajien huiput sijaitsivat noin $0,15 \mu\text{m}$:n kohdalla. PAH-pitoisuudet olivat huomattavasti alhaisempia tässä kokeessa, verrattuna muihin huonon polton kokeisiin. Tarkasteltaessa tarkemmin kokojakaumakuvaajia havaittiin orgaanisten massapitoisuuksien huippuarvojen vaihtelevan noin $13\text{--}27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ välillä. Huippuarvot näyttivät nousevan huomattavasti mittauksen edetessä, sillä ensimmäisessä tarkastelupisteessä orgaanisten huippuarvo oli noin $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja kahdeksannessa noin $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Keskinkertaisessa poltossa PAH-pitoisuudet olivat erittäin alhaisia, joten massakokojakaumien perusteella PAH-pitoisuuksista ei voida sanoa juuri mitään. PAH-yhdisteiden osalta kuvassa 6.6 tarkasteltu mittauspäivä (23.11) poikkesi huomattavasti muista huonon polton päivistä. PAH-yhdisteiden massakokojakaumat huippuarvot vaihteluväli oli ainoastaan noin $1\text{--}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Kaiken kaikkiaan PAH-yhdisteiden pitoisuudet eivät nousseet tasaisesti kokeen aikana vaan pitoisuudet vaihtelivat jonkin verran eri kokeiden välillä. Tämä on havaittavissa myös liitteessä kaksi esitetyissä viipalekuvaajissa. Massakokojakaumien huiput sijoittuivat noin $1,5 \mu\text{m}$:n kohdalla.



Kuva 6.6 Massakokojakauma huono polton päivästä neljän eri yhdisteen osalta, yhden minuutin resoluutiolla. Y-akseleilla hiukkasten koko logaritmisella asteikolla. Väri edustaa havaittujen hiukkasten pitoisuuksia ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), punainen väri $<6 \mu\text{g}/\text{m}^3$

6.6 TULOSTEN TARKASTELU

Analysoitujen tulosten perusteella oli todettavissa, että hyvän polton päivinä tehdyistä kokeista ei ollut havaittavissa päästöjä, kun tarkasteltiin AMS:lta saatuja mittausarvoja, joten tuloksissa keskityttiin tarkastelemaan ensisijaisesti keskinkertaisen ja huonon polton päästöjä. Analysoinnin perusteella voitiin todeta, että eri polttotapojen välillä on selkeää yhdenmukaisuutta. Hyvällä poltolla havaittavat päästömäärät olivat erittäin vähäisiä, sillä AMS ei kyennyt havaitsemaan muodostuvia päästöjä. Esimerkiksi hiukkaslukumääräpitoisuudet olivat korkeimpia hyvän polton tapauksessa. Keskinkertaisella ja huonolla poltolla epätäydellisen palamisen aiheuttamien päästöjen määrät nousivat odotetusti. Näistä poltoista havaitut massapiikit edustivat sellaisia yhdisteitä joita puun palamisen yhteydessä yleensä muodostuu. Erikoisuutena voidaan tässä mainita mittauksissa esiin nousut massapiikki 141, jonka alkuperä ei ole varmasti tiedossa. Kuitenkin Itä-Suomen yliopistossa tehdyissä muissa AMS-mittauksissa on havaittu, että massapiikkiä 141 muodostuu useasti samaan aikaan massapiikin 77 kanssa. Massapiikin 77 tiedetään liittyvän bentseenirengasrakenteen omaavien yhdisteiden muodostumiseen, joten on mahdollista, että massapiikillä 141 on yhteys esimerkiksi PAH-yhdisteisiin (Dall'Osto ym. 2005).

Kaliumsulfaatin ja kaliumkloridin kohdalla laite ei havainnut mitään, sillä laite ei kyennyt höyrystämään kyseisiä yhdisteitä käytetyllä 600 C^o:en lämpötilalla. Mittausten loppuvaiheessa AMS:n uunin lämpötilaa nostettiin noin 600 C^o:sta aina 800 C^o:een. Lämpötilan noston seurauksena kaliumyhdisteiden pitoisuudet kohosivat merkittävästi. Lisäksi AMS:n puutteisiin lukeutuu se, että laite ei kykene havaitsemaan mustaa hiiltä, sillä laitteen lämpötila ei riitä mustan hiilen höyrystämiseen. Mustan hiilen data oli kuitenkin saatavilla samaan aikaan tehtyjen suodatinkeräysten pohjalta. PAH-yhdisteitä tarkasteltaessa havaittiin, että huonon polton päivinä PAH-yhdisteiden pitoisuudet seurasivat osittain orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia. Vertailtaessa keskinkertaisen polton päivien massaspektrejä huonojen poltto päivien spektreihin havaitaan että samat massapiikit nousevat esiin kaikissa vertailussa kolmessa tapauksessa. Tämän perusteella voidaan olettaa, että palamisolosuhteet ovat olleet samankaltaiset eri testeissä ja esiin nousevat piikit olivat odotettuja, muutamaa piikkiä lukuun ottamatta.

Taulukkoon 6.1 on koottu analysoitujen päivien kokonaispitoisuuksia, josta nähdään että suurin osa päästöistä oli orgaanista. Sulfaatin osalta pitoisuudet putoavat erityisesti huonon polton viimeisinä päivinä. Sulfaatin osalta näyttääkin siltä, että sen määrä on pienempi huonon polton olosuhteilla tehdyissä polttokokeissa kuin hyvän polton tapauksessa. Mittauksien alkuvaiheessa aikaresoluutiona käytettiin viiden minuutin mittausväliä. Mittausten edetessä todettiin mittausvälin olevan liian pitkä polttoprosesseissa tapahtuvien muutosten havainnoimiseen. Tämän takia mittausväliä päädyttiin lyhentämään yhteen minuuttiin. Viiden minuutin mittausvälillä kuvaajien korkeimmat ja matalimmat arvot pääsivät sekoittumaan, joka aiheutti epätarkkuutta tuloksiin. Mittausvälin ollessa yksi minuutti korkeat arvot erottuivat huomattavasti paremmin, mutta vaihtelu ja virhe puolestaan kasvoivat jonkin verran.

Lundin yliopistossa Joakim Pagelsin ryhmän suorittamassa tutkimuksessa, on tehty samansuuntaisia mittauksia kuin mitä tässä työssä on käsitelty. Kyseisessä tutkimuksessa kiinteää puuta poltettiin tavanomaisessa takassa, syntyviä päästöjä verrattiin ensisijaisesti maissin energiapoltoista syntyviin päästöihin. Vertailtaessa eri puulajien (tammi, mänty ja koivu) välisiä päästökertoimia havaittiin, että puulajien kesken eroa päästöissä ei juuri ollut. Syttymisvaiheen jälkeen palamisen ollessa kiihtyvässä vaiheessa, päästöissä oli huomattavia määriä orgaanista ainesta. Lisäksi kiihtyvän palamisen aikana havaittiin kohonneita PAH-pitoisuuksia. Täyden palamisen vaiheessa orgaanisten määrä laski voimakkaasti ja päästöt koostuivat pääosin tuhkakomponenteista, kuten kaliumkloridista (Pagels J. ym., 2007).

Vuonna 2006 tehdyssä saksalaistutkimuksessa (Schneider ym., 2006) tutkittiin biomassan ja dieselin palamisessa syntyvien palamisaerosolien aerodynaamisia ominaisuuksia sekä niiden massaspektrejä. Tutkimuksessa analysoitiin poltto-peräisiä hiukkasia AMS:n ja DMA:n avulla, kokoluokassa 100–800 nm. Biomassan palamisen massaspektristä voitiin havainnoida selvästi orgaanisia komponentteja kuten levoglukosaania, joka on biomassan ja erityisesti puun poltolle ominainen indikaattori (Jordan T. B. ym., 2006).

Vertailtaessa tässä työssä saatuja tuloksia kirjallisuudesta löytyviin, voidaan todeta, että saadut tulokset olivat samansuuntaisia. Eroavaisuuksiakin toki löytyi, levoglukosaanin suhteellisen matalat pitoisuudet eivät olleet odotettuja, verrattaessa tuloksia kirjallisuuteen. Hyvän polton tapauksessa muodostuneet päästöt olivat oletetusti vähäisiä. Päästömäärät kohosivat odotetun kaltaisesti kun poltto-olosuhteet huononivat. Orgaanisten komponenttien määrät olivat niin

ikään tarkastelluissa tuloksissa korkeita kuten aiemmissa vastaavissa tutkimuksissakin.

6.7 SUODATINNÄYTTEIDEN VERTAILU AEROSOLIMASSASPEKTROMET- RILTÄ SAATUIHIN TULOKSIIN

AMS:lla saatuja tuloksia vertailtiin suodatinnäytteistä saatuihin tuloksiin. Vertailuun otettiin suodatinnäytteistä orgaanisen hiilin kokonaismäärä sekä hiilianalyysissa eri lämpötilojen perusteella erottuvat neljä eri fraktiota. AMS:lla saaduista tuloksista vertailuun mukaan valittiin orgaaninen aines ja hapettuneet yhdisteet. PAH-yhdisteet ovat mukana taulukossa, jotta niiden pitoisuuksien muutoksia voi verrata muihin taulukossa oleviin tuloksiin. Vertailu suoritettiin kahden keskikertaisen polton ja kahden huonon polton päivien välillä, siten että vertaillut ajanjaksot olivat yhteneviä. Taulukkoon 6.2 on koottu suodatin näytteistä saadut orgaanisen hiilen massat energiayksikköä kohden sekä AMS:lta saadut tulokset energiayksikköä kohden.

Taulukko 6.2 Kahden keskikertaisen polton ja kahden huonon polton päivien tulosten vertailu suodatinnäytteistä saatuihin tuloksiin. Tulokset ovat laimennuskorjattuja, yksikössä mg/MJ.

Näyte	Pvm.	OC	OC ₁	OC ₂	OC ₃	OC ₄	Org.	Hapet.	Pah
		(Suodatin) (mg/MJ)					(AMS) (mg/MJ)		
Medium	11.11	76,9	1,71	1,46	0,60	2,32	0,44	0,030	0,015
	12.11	7,40	0,60	0,64	0,28	2,44	0,33	0,030	0,0022
Huono	19.11	89,4	15,4	7,02	1,84	5,05	6,64	0,58	1,85
	23.11	47,4	5,91	3,03	1,28	4,42	9,52	0,73	2,15

Taulukosta 6.2 keskikertaisen polton tuloksia tarkastelemalla havaitaan, että 11.11 orgaanisen hiilen pitoisuus on ollut huomattavasti korkeampi kuin toisena (12.11) keskikertaisen polton päivänä, myös haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet ovat 11.11 noin kaksinkertaiset verrattu 12.11 päivään. Vastaavia eroja pitoisuuksissa ei ole havaittavissa AMS:sta saadussa datassa. Syynä tähän saattaa olla AMS:n rajallinen kyky havaita pienimpiä muodostuneita hiukkasia. Vastaavasti huonon polton tapauksessa orgaanisen hiilen pitoisuudet ovat lähempänä toisiaan, kuitenkin 19.11 mittauspäivän OC-

pitoisuus on miltei kaksinkertainen verrattuna 23. päivän pitoisuuteen. Haituvien yhdisteiden kohdalla eroavaisuus on myös havaittavissa. AMS:n datan perusteella ero polttotapojen välillä on huomattavasti suurempi kuin suodatinnäytteiden perusteella. AMS:lta saadut pitoisuudet näyttävätkin jäävän pienemmiksi kuin suodatinnäytteistä saadut, tähän saattaa osaltaan vaikuttaa laimennussuhteen muutokset mittauslinjassa. PAH-yhdisteiden osalta suodatinnäytteistä analysoidut pitoisuudet olivat keskinkertaisen polton osalta noin $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja huonon polton osalta noin $4300 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Taulukossa 6.2 PAH-yhdisteiden pitoisuudet ovat keskinkertaisen polton osalta huomattavasti alemmat. Huonon polton tapauksessa ero ei ole yhtä suuri, mutta myös tässä tapauksessa AMS:n pitoisuudet ovat matalampia. Näin ollen voidaan olettaa, että AMS ei havainnut kuin noin viidenneksen kokonaisorgaanisista. Tähän saattaa kuitenkin vaikuttaa muutkin tekijät kuin itse mittalaite. Laimennuskertoimet olivat mittauspahtumasta riippuen noin 500–1000. Voimakas laimennus saattoi aiheuttaa AMS:llä mitattujen kokonaisorgaanisten pitoisuuksiin siten, että mitatut arvot olivat absoluuttisia arvoja matalampia.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksessa havaittiin, että palamisolosuhteet vaikuttavat merkittävästi muodostuviin päästöihin. Hyvän polton kokeissa AMS ei kyennyt juurikaan havaitsemaan muodostuneita hiukkasia. Keskeinen syy tähän on AMS:n rajallinen kyky havainnoida 40 nm:ä pienempiä hiukkasia. AMS:llä on saatavissa melko tarkkaa tietoa päästöjen laadusta ja muodostumisesta. Mittausten yhteydessä AMS:a käytettiin kahdella eri aikaresoluutiolla. Alkupään mittauksissa oli käytössä pidempi viiden minuutin resoluutio, jonka havaittiin, tulosten käsittelyn yhteydessä, olevan liian epätarkka, jotta saadusta datasta voitaisiin tehdä tarkkoja päätelmiä. Mittausten loppuvaiheessa mittalaitetta käytettiin yhden minuutin resoluutiolla. Yhden minuutin resoluutiolla mitatusta datasta oli mahdollista saada huomattavasti täsmällisempää tietoa palamisen aiheuttavien päästöjen koostumuksesta ja muodostumisesta. Mikäli AMS:lla jatkossa tehdään vastaavia mittauksia suoraan päästölähteestä, resoluutio kannattaa asettaa riittävän tiheäksi. Mittausresoluution lisäksi AMS:n uuni lämpötilalla on vaikutusta siihen mitä kaikkia yhdisteitä laite kykenee havaitsemaan. Kokeen aikana AMS:n uunin lämpötila nostettiin hetkellisesti 600 °C:sta 800 °C:een. Lämpötilan noston seurauksena laite kykeni havaitsemaan myös kaliumin muodostamia yhdisteitä, joita se ei alemmalla lämpötilalla kykenee höyrystämään. Mielenkiintoinen yksityiskohta tutkimuksessa oli massapiikki 141, jonka voidaan arvioida liittyvän PAH-yhdisteiden muodostumiseen.

Massapiikkien osalta esiin nousivat oletetut puubiomassan poltosta aiheutuvat massapiikit. Vertailua ei kuitenkaan voitu tehdä täysin suoraviivaisesti, sillä kirjallisuudessa vastaavat mittaukset olivat pääosin mitattu ilmasta, eikä suoraan päästölähteestä, kuten tässä työssä. Huonon polton tilanteesta saatu data oli työn kannalta mielenkiintoisin. Tuloksia tarkastelemalla havaittiin, että kokonaisorganisten- ja PAH-yhdisteiden muodostumisella oli yhteys. Lisäksi palamisaerosolin hapettuneisuus seurasi PAH- ja kokonaisorganistenyhdisteiden muutoksia. Tästä voitiin päätellä, että palamisolosuhteet, eritoten palamisilman määrä vaikutti palamisaerosolin muodostumiseen.

Aerosolimassaspektrometrin suurimmiksi ongelmiksi tämän kaltaisissa mittauksissa muodostuu, siitä saatavan datan suuri määrä ja se, että laitteelta saatava reaaliaikainen data on käytettävissä vain soveltuvien osien mittauksen aikana. Mittalaitteelta saatavan datan suuri määrä aiheuttaa sen, että saatujen tulosten analysointi ja käsittely on melko raskas prosessi ja

vaatii suhteellisen paljon työtä. Tässä Pro gradu tutkielmassa laitteelta saatava data oli rajattu siten, että tarkkaa tietoa kemiallisista yhdisteistä sen perusteella ei voitu saada. Tämän vuoksi analyysillä saadut tulokset ovat ainoastaan suuntaa antavia. Tarkempien kemiallisten analyysien muodostaminen vaatii laaja-alaista tietämystä massaspektrometriasta ja kemiallisesta analyysistä.

LÄHDELUETTELO

- Adler G., Flores J. M., Abo Rizi A., Borrmann S., and Rudich Y., Chemical, physical, and optical evolution of biomass burning aerosols: a case study, doi:10.5194/acp-11-1491-2011, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1491-1503, 2011
- Aerodyne Research, Inc. Aerosol Mass Spectrometer Operator Manual Version 3.2 Revised September 2002, Aerodyne Research, Inc. 45 Manning Road Billerica, Ma 01821-3976 978-663-9500
- Aerodyne Research, Inc. Aerosol Mass Spectrometer Manual [Viitattu 5.11.2010]. Saatavissa: URL:<http://www.aerodyne.com/cacc/AMSUsersManualWebPages/aerodynemanual/description.htm>
- Aiken A.C., Salcedo D., Cubison M.J., Huffman J.A., DeCarlo P.F., Ulbrich I.M., Docherty K.S., Sueper D., Kimmel J.R., Worsnop D.R., Trimborn A., Northway M., Stone E.A., Schauer J.J., Volkamer R., Fortner E., de Foy B., Wang J., Laskin A., Shutthanandan V., Zheng J., Zhang R., Gaffney J., Marley N., Paredes-Miranda G., Arnott W.P., Molina L.T., Sosa G. & Jimenez J.L. Mexico City Aerosol Analysis during MILAGRO using High Resolution Aerosol Mass Spectrometry at the Urban Supersite (T0). Part 1: Fine Particle Composition and Organic Source Apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6633-6653, 2009.
- Aiken, A.C., DeCarlo P.F., Kroll J.H., Worsnop D.R., Huffman J.A., Docherty K., Ulbrich I.M., Mohr C., Kimmel J.R., Sueper D., Zhang Q., Sun Y., Trimborn A., Northway M., Ziemann P.J., Canagaratna M.R., Onasch T.B., Alfarra R., Prevot A.S.H., Dommen J., Duplissy J., Metzger A., Baltensperger U., and Jimenez J.L. O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry *Environmental Science and Technology*, 42, 4478–4485, doi: 10.1021/es703009q, 2008
- Alfarra M., Insights Into Atmospheric Organic Aerosols Using An Aerosol Mass Spectrometer A thesis submitted to the University of Manchester Institute of Science and Technology for the degree of Doctor of Philosophy Environmental Technology Centre Department of Chemical Engineering, 2004
- Alfarra M.R., Prévôt A.S.H., Szidat S., Sandradewi J., Weimer S., Lanz V.A., Schreiber D., Mohr M., and Baltensperger, U., Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5770–5777, 2007.
- Alakangas E. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia, VTT Energia 2000 ISBN 951-38-5740-9
- Allan J. D. (2004). Aerosol Mass Spectrometer: Instrument Development, Data Analysis Techniques and Quantitative Atmospheric Measurements. Väitökirja, University of Manchester, School of Earth, Atmospheric and Environmental Science.

- Allan J. D., Delia A. E., Coe H., Bower K. N., Alfarra R. M., Jimenez J. L., Middlebrook A. M., Drewnick F., Onasch T. B., Canagaratna M. R., Jayne J. T. & Worsnop D. R., A generalized method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data, *Aerosol Science* 35 (2004) 909-922.
- Baron P. A. & Willeke K, *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, Second Edition ISBN 0-471-35636-0, 2001 Wiley-InterScience, Inc.
- Brechtel F. J. Emerging Aerosol Measurement Technologies, Chem.info December 21, 2009
- Canagaratna M. R., Jayne J. T., Jimenez J. L., Allan J. D., Alfarra M. R., Zhang Q., Onasch T. B., Drewnick F., Coe H., Middlebrook A., Delia A., Williams L. R., Trimborn A. M., Northway M. J., DeCarlo P. F., Kolb C. E., Davidovits P. & Worsnop D. R., Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Mass Spectrometry Reviews* 2007, 26, 185–222.
- Dall'Osto M., Harrison R. M., Furutani H., Prather K. A., Coe H. & Allan J. D., Studies of aerosol at a coastal site using two aerosol mass spectrometry instruments and identification of biogenic particle types, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5 10799-10838, 2005
- DeCarlo, P.F., Kimmel J.R., Trimborn A., Northway M.J., Jayne J.T., Aiken A.C., Gonin M., Fuhrer K., Horvath T., Docherty K., Worsnop D.R., and Jimenez J.L., A Field-Deployable High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry*, 78, 8281-8289, 2006.
- Dockery D. W., Pope C. A., Xu X., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris B. G., & F. E., Speizer, An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities, *The New England Journal of Medicine* Vol 329 Number 24 December 9, 1993
- Drewnick F., Hings S.S., DeCarlo P., Jayne J.T., Gonin M., Fuhrer K., Weimer S., Jimenez J.L., Demerjian K.L., Borrmann S., & Worsnop D.R. A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument Description and First Field Deployment, *Aerosol Science and Technology*, 39:637-658, 2005
- EU, Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2009/125/Y, annettu 21 päivänä lokakuuta 2009, energiaan liittyvien tuotteiden ekologiselle suunnittelulle asetettavien vaatimusten puitteista (uudelleenlaadittu)
- Elonen E., Häkämyrkytys, Farmakologia ja toksikologia, Koulu M. & Tuomisto J. ISBN 951-97316-1-X, Jyväskylä 2001
- European Commission, Directorate General Enterprise – Comprehensive report on The Role of Forrest Products for the Mitigating of Climate Change – June 2004
- Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1988) *Fundamentals of air pollution engineering*. Prentice Hall.
- Frenklach, M., 1988, “On the driving force of PAH production”, *Prod. Comb. Inst.*, 21, pp.1075-1082.
- Itä-Suomen yliopisto ympäristötieteen laitos Pro Gradu -tutkielma*

- He L.-Y., Lin. Y., Huang X.-F., Guo S., Xue L., Su Q., Hu M., Luan S.-J., & Zhang Y.-H., Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 11535-11543, 2010 doi:10.5194/acp-10-10535-2010
- Hinds W. C. (1999) *Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles* Second Edition, Department of Environmental Health Sciences Center of Occupational and Environmental Health UCLA School of Public Health LA, California 1999 ISBN 0-471-19410-7
- Hyttiäinen H. Pientalojen tulisi, Rakennustieto Oy Tampere 2000, ISBN 951-682-587-7
- Hämeri Kaarle & Mäkelä Jyrki (18 elokuuta 2005). Aerosolien mittaustekniikka
- Jayne J. T., Leard D. C., Zhang X., Davidovits P., Smith K. A., Kolb C. E. & Worsnop D. R. (2000). Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology*, 33 (1-2):49-70
- Jordan T. B., Seen A. J. & Jacobsen G. E., Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke, *Atmospheric Environment*, Volume 40, Issue 27, September 2006 (5316–5321)
- Jokiniemi J., Kauppinen E., Polttoprosessien aerosolit. Teoksessa: Poltto ja palaminen, luku 7. International Research Foundation, Suomen kansallinen osasto, 2002 ISBN 951-666-604-3
- Joutsensaari J., Vaattovaara P., Vesterinen M., Hämeri K., & Laaksonen A. (2001). A novel tandem differential mobility analyzer with organic vapor treatment of aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1:51-60.
- Jimenez J. L., Jayne J. T., Shi Q., Kolb C. E., Worsnop D. R., Yourshaw I., Seinfeld J. H., Flagan R. C., Zhang X., Smith K. A., Morris J. W. & Davidovits P. Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (2003). *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108 No. D7, 8425, doi:10.1029/2001JD001213.
- Jimenez J. L., ym., Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science* 11 December 2009 ; Vol. 326 no. 5959 pp. 1525-1529 DOI : 10.1126/science. 1180353
- Karvosenoja N., Tainio M., Kupiainen K., Tuomisto J.T., Kukkonen J. & Johansson M. 2008: Evaluation of the emissions and uncertainties of PM_{2.5} originated from vehicular traffic and domestic wood combustion in Finland. *Boreal Environment Research* 13: 465-474. ISSN 1239-6095 (print) ISSN 1797-2469 (online)
- Karvosenoja N., Klimont Z., Tohka A. & Johansson M. Fine particle emissions, emission reduction and reduction costs in Finland in 2020, Finnish Environment Institute, Helsinki 2006
- Koken P.J., Piver W.T., Ye F., Elixhauser A., Olsen L.M. & Portier C.J. Temperature, air pollution and hospitalization for cardiovascular diseases among elderly people in Denver. *Environment Health Perspectives* 2003;111:1312-7.

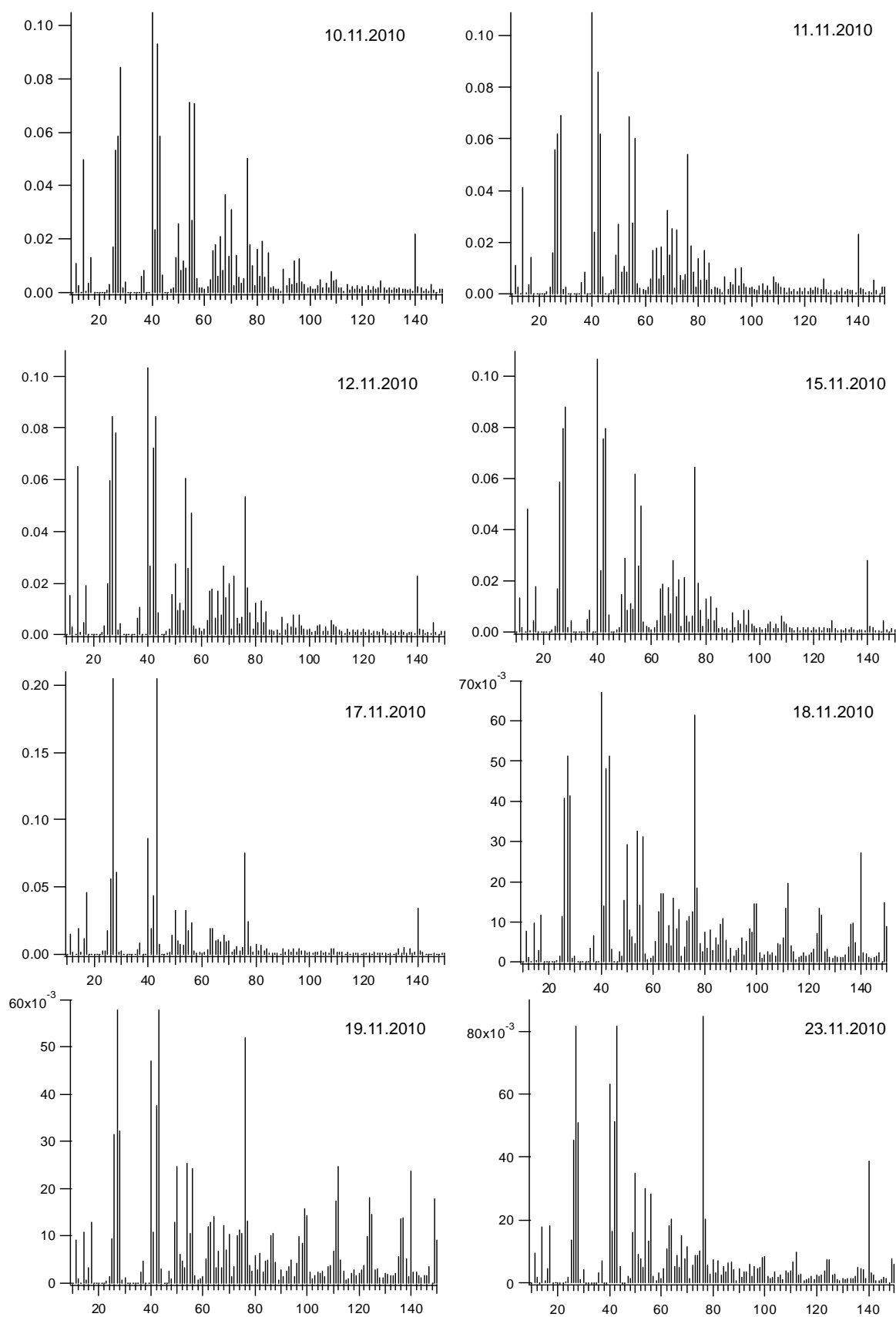
- Kulkarni P., Baron P. A. & Willike K., *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, John Wiley & Sons, 2011, ISBN 978-0-470-38741-2
- Kärkkäinen M., *Puu, sen rakenne ja ominaisuudet*. Helsinki, Ylioppilastuki ry. 248 s. 1971
- Lahden tutkimuslaboratorio, *Ulkoilman haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) pitoisuudet Lahdessa ja Heinolassa, Polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH) pitoisuudet ja hengitettävien hiukkasten kokojakauma (ELPI) mittaukset Lahdessa* ISBN 951-849-570-X, Sarja A6/2004.
- Lighty, J.S., Veranth, J., Sarofim, A. (2000) Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 1565-1618.
- Lyyränen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E.I., Backman, U. & Vesala, H. (2004) Comparison of different dilution methods for measuring diesel particle emissions. *Aerosol Science and Technology*, 38, 12-23.
- Makkonen J., Myllynen M. & Tuomi S. *Tulisijojen käyttö pääkaupunkiseudun pientaloissa*, Työtehoseura Raportti 6.7.2009
- Marjamäki M. & Keskinen J., Edited by Peter Herring, *Technologies for Measuring Particulates, Views and Conclusions from the FINE Particles – Technology, Environment and Health Technology Programme*, ISBN 952-457-248-6, Tekes 2006
- McLafferty F. W. & Turecer F., *Interpretation of Mass Spectra*, University Science Books, U.S. 1993 4 Rev ed, ISBN 9780935702255, 0935702253
- Oser M., Nussbaumer T., Schweizer B., Mohr M. Figi R. (2001) Influences on Aerosol Formation in an Automatic Wood Furnace. Kirjassa: *Aerosol from Biomass Combustion*, Thomas Nussbaumer (toim.), Int Seminar at 27 June 2001 in Zürich by IEA, Bioenergy Task 32 and Swiss Federal Office of Energy
- Pope C. A. 3rd, Bates D. V. & Raizenne M. E., Health Effects of Particulate Air Pollution: Time for Reassessment?, *Environ Health Perspect.* 1995 May; 13(5): 472–480
- Pope C. A. 3rd & Dockery D. W., Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *J. Air & Waste Manag. Assoc.* 56, 709–742 (2006)
- Pagels J., Gross DS., Dutcher DD., Stolzenburg MR. and McMurry PH. (2007) Fine Particle Emissions from Solid Biofuel Combustion Studied With Single Particle Mass Spectrometry. *Proceedings of European Aerosol Conference 2007 in Salzburg, Austria.*
- Raiko R., Saastamoinen J., Hupa M. & Kurki-Suonio I. *Poltto ja palaminen*, International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto 2002, ISBN 951-666-604-3
- Rogak S. N., Flagan R. C., & Ngyyen H. V., The Mobility and Structure of Aerosol Agglomerates, *Aerosol Science and Technology*, 18:1, 25-47, Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1080/02786829308959582>

- Sauni R., Hamunen M., Uitti J., Karjalainen A. & Aitio A., Keuhkosyövän työperäiset syyt, *Duodecim* 1998;114(2):125
- Sevola Y., Peltola A. & Moilanen J., Polttopuun käyttöpienaloissa lämmityskaudella 2000/2001, Metsäntutkimuslaitos 2003, Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 984. 30s.
- Skoog D. A., Holler F. J. & Nieman T. A., Principles of Instrumental Analysis – 5th, 1998 by Skoog, Holler & Nieman, Harcourt Brace Publishers, ISBN-13: 978-0030020780
- Schneider J., Weimer S., Drewnick F., Borrmann S., Helas G., Gwaze P., Schmid O., Andreae M. O. & Kirchner U., Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *International Journal of Mass Spectrometry* 258 (2006) 37–49
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F. & Cass, G.R. (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.* **33**, 173–182.
- Sippula O, Hytönen K., Tissari J., Raunemaa T., & Jokiniemi J., Effect of Wood Fuel type on Emissions from a Top-Feed Pellet Stove, *Energy & Fuels* 2007, 21, 1151–1160
- Suomen virallinen tilasto (SVT): Energiankulutus [verkkajulkaisu]. ISSN=1798–6842. Helsinki: Tilastokeskus [viitattu: 4.4.2011].
Saataavissa: <http://tilastokeskus.fi/til/ekul/2008/index.html>.
- Suomen virallinen tilasto (SVT): Sähkön ja lämmön tuotanto [verkkajulkaisu]. ISSN=1798–5072. 2009, Liitetaulukko 2. Sähkön ja lämmön tuotannon polttoaineet, TJ . Helsinki: Tilastokeskus [viitattu: 30.3.2011].
Saataavissa: http://stat.fi/til/salatuo/2009/salatuo_2009_2010-09-29_tau_002_fi.html.
- Sverdrup G. M. & Whitby K. T., Determination of Submicron Atmospheric Aerosol Size Distributions by Use of Continuous Analog Sensors, *Environmental Science & Technology* Volume 11, Number 13, December 1977
- Schwartz, J., Dockery, D.W. & Neas, L.M. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air & Waste Management Association*, 46, 927-939. (1996)
- Tagegawa N., Miyazaki Y., Kondo Y., Komazaki Y., Miyakawa T., Jimenez J. L., Jayne J. T., Worsnop D. R., Allan J. D., & Weber R. J., Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with Other Aerosol Instruments, *Aerosol Science and Technology*, 39:760–770, 2005
- Tainio M., Methods and Uncertainties in the Assessment of the Health Effects of Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) Air Pollution. National Institute for Health and Welfare (THL), Research 18. 165 pages. Helsinki, Finland 2009. ISBN 978-952- 245-101-9 (printed), ISBN 978-952-245-102-6 (pdf).

- Tissari J., Raunemaa T., Jokiniemi J., Sippula O., Hytönen K., Linna V., Oravainen H., Pyykönen J., Tuomi S., Vesterinen R., Taipale R., Kolsi A., Nuutinen I., Kouki J. & Vuorio K., Puun polton pienhiukkaspäästöt, Kuopion yliopiston ympäristötieteiden laitosten monistesarja 2/2005
- Tissari J., Raunemaa T., Jokiniemi J., Vesterinen R., Linna R., Oravainen H., Tuoni S., Kouki J. & Vuori K, FINE-Pienhiukkaset, Tekes Loppuraportti, Puun polton pienhiukkaspäästöt 2006 – PIPO 1–2 Fine particle emissions in small scale wood combustion ISBN 95-457-321-1
- Tissari J., Salonen R. O., Vesterinen R. & Jokiniemi J. Puun pienpolton päästöt, ilmanlaatu ja terveys. Kuopion yliopiston ympäristötieteen laitoksen monistesarja ISSN 0786-4728 2/2007
- Tissari J., Fine Particle Emissions from Residential Wood Combustion, Doctoral dissertation, Kuopio University Publications C. Natural and Environmental Sciences 237, Department of Environmental Science, University of Kuopio 2008.
- Torvela H., Päästömittausten perusteet Opetushallitus, Helsinki 1993
- Työterveyslaitos, PAH-yhdisteet: terveysvaikutukset ja altistuminen, 05.10.2010 Viitattu [9.4.2012]
Saataavissa:http://www.ttl.fi/fi/kemikaaliturvallisuus/ainekohtaista_kemikaalitietoa/PAH-yhdisteet_ja_niiden_esiintyminen/terveysvaikutukset_ja_altistuminen/Sivut/default.aspx
- van Loo S. & Koppejan J. (eds.), Handbook of biomass combustion and co-firing. Twenty University Press, Enchede (2008) ISBN-13: 978-1-84407-249-1.
- VTT Prosessit Päästömittausten käsikirja, Ilmansuojeluyhdistys ry. & VTT Prosessit 2007
- Vincent J. H., Aerosol Sampling, Science, Standards, Instrumentation and Applications, Department of Environmental Health Sciences, School of Public Health University of Michigan Ann Arbor, MI, USA, ISBN-13: 978-0-470-02725-7, John Wiley & Sons 2007
- Watkiss P., Pye S. and Holland M., Baseline Scenarios for Service Contract for carrying out cost-benefit analysis of air quality related issues, in particular in the clean air for Europe (CAFE) programme. AEAT/ED51014/ Baseline Issue 5 (2005).
- WHO (World Health Organization), Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Report on a WHO Working Group, Bonn, Germany 13–15 January 2003

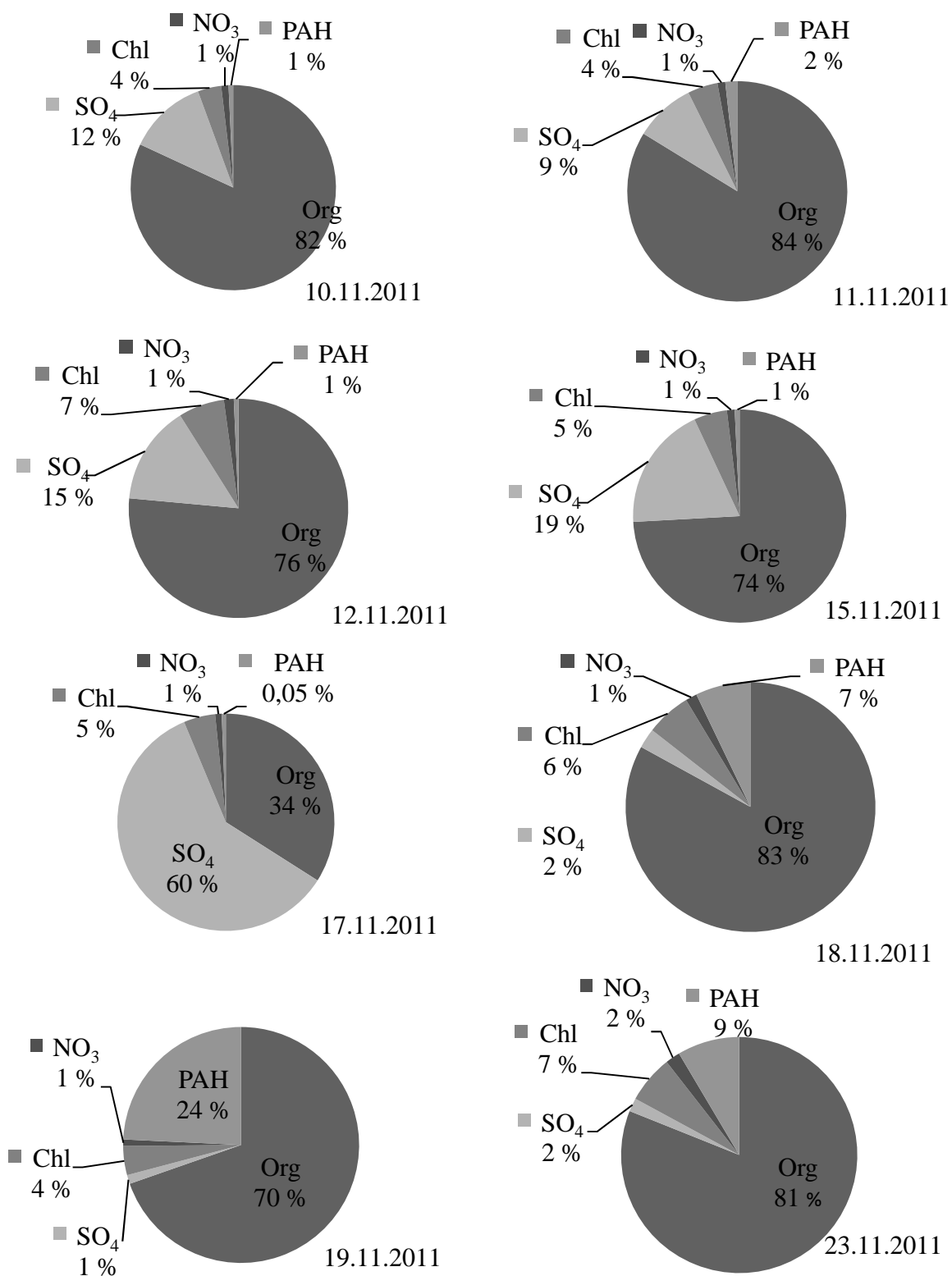
LIITTEET

LIITE 1



Kuva L1: Organisen suhteelliset osuudet massaspektreistä massaluvuille 10-150 amu, analysoiduille mittauspäiville. Keskinäisen polton ja huonopolton päville

LIITE 2



Kuva L2: Analysoitujen kokeiden keskeisimmät prosentuaaliset pitoisuudet

LIITE 3

Kuva L3: Orgaanisten massapiikkien 44 ja 43 suhde, joka edustaa hapettumisastetta. Mitä pienempi suhdeluku on, sitä vähemmän orgaaniset yhdisteet ovat hapettuneet